废水处理计量学导论

姚重华　编著



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心



ISBN 7-5025-3711-2/X · 148　定价：28.00元

废水处理计量学导论

姚重华　编著

化　学　工　业　出　版　社
环境科学与工程出版中心
·北　　京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

废水处理计量学导论/姚重华编著. —北京：化学工业出版社，2002.3
ISBN 7-5025-3711-2

Ⅰ. 废… Ⅱ. 姚… Ⅲ. 废水处理-化学计量学
Ⅳ. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 008372 号

废水处理计量学导论
姚重华 编著
责任编辑：管德存
责任校对：李 林
封面设计：郑小红
*
化学工业出版社
环境科学与工程出版中心 出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话：(010) 64982530
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京市彩桥印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订
开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9¾ 字数 258 千字
2002 年 4 月第 1 版 2002 年 4 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-3711-2/X·148
定 价：28.00 元

前言

废水处理目前的发展趋势是由粗放型转向集约型。为了实现这一目标，需要深化对废水处理过程的认识。由于废水处理一般涉及多相、多组分，不但有物理、化学过程，还有生物过程，因此用一般的实验方法难以对废水处理过程进行仔细、全面的分析。在这方面，"废水处理计量学"提供了一种解决问题的途径。

"废水处理计量学"是一个新的学术范畴，其主要内容是研究废水处理过程中反应物之间、及反应物与产物之间的数量关系。

与传统的废水处理数学模型或模式相比较，"废水处理计量学"涉及废水处理过程较深层次的问题。例如，对于活性污泥过程，传统数学模型一般考虑 MLVSS、BOD 等组分，过程一般为 BOD 衰减、污泥产率等。但在"废水处理计量学"中，曝气池内的过程被分解成异养菌好氧生长、异养菌缺氧生长、自养菌好氧生长等，曝气池内的物质被分解成有机碳、有机氮、深解氧、无机氮、异养菌、自养菌等。

同时，"废水处理计量学"所建立的组分间的关系具有交互性。这种交互性主要表现为每个子过程可能有若干个组分参加，而每个组分可能参与若干个子过程，即"你中有我，我中有你"。例如，对于活性污泥过程内异养菌好氧生长子过程，涉及的组分有易降解有机碳、溶解氧、铵氮、碱度等，面对于活性污泥过程内的组分易降解有机碳浓度的反应速率，则涉及异养菌好氧生长、异养菌缺氧生长及缓慢降解有机碳"水解"等子过程。

"废水处理计量学"的工作方式，与废水处理过程计算机仿真类似，是在建立废水处理过程各组分定量关系的基础上，利用计算机进行求解分析。由于计算机速度快、容量大，可以模拟各种试验条件，可以在短时间内获得结果，可以研究包含几十甚至几百个变

量的问题，因此利用“废水处理计量学”易于获得对废水处理过程的较全面、深入的了解，有利于实现废水处理由粗放型向集约型的转化。

本书在绪论中，对国际水质协会（IAWQ）的活性污泥模型ASM1（1987）、ASM2（1995）及ASM3（1999）进行了介绍，提出“废水处理计量学”的一些基本工作内容，如合理假定、系统分割、建立基本速率方程、建立相关速率方程、统一计量单位、确定参数数值、分析过程输入输出关系、建立过程动态模型及利用模型对过程进行分析等。

本书可供高等学校、科研单位及工矿企业从事废水处理的科技人员阅读，也可供环境工程专业的本科生及研究生阅读。

姚重华

2002.1

化工出版社·环境科学与工程出版中心（部分图书目录）

书　名	定价（元）	书　名	定价（元）
三废处理工程技术手册·废水卷	98.00	水处理工程师手册	98.00
三废处理工程技术手册·固体废物卷	90.00	实用水处理设备手册	40.00
三废处理工程技术手册·废气卷	85.00	实用废水处理技术	17.00
水处理剂应用手册	45.00	水处理剂和工业循环冷却水系统分析方法	58.00
工业废水中专项污染物处理手册	50.00	精细化工废水治理技术	28.00
水处理工程典型设计实例	48.00	水处理化学品手册	85.00
水处理新技术及工程设计	32.00	国内外废水处理工程设计实例	30.00
敞开式循环冷却水系统的化学处理	20.00	国内外给水工程设计实例	30.00
水化学	28.00	工业水处理技术问答及常用数据	48.00
农药废水处理（实用水处理技术丛书）	25.00	有机化工废水治理技术	40.00
制浆造纸工业废水处理（同上）	25.00	染料、染色工业废水处理	25.00
膜法水处理技术（同上）	28.00	废水处理工程	33.00
制革工业废水处理（同上）	18.00	工业水处理技术	50.00
城市中小型污水处理厂的建设与管理（同上）	38.00	环境水质监测质量保证手册（第二版）	55.00
重金属废水处理（同上）	22.00	新编危险物品安全手册	185.00
化工废水处理技术（同上）	28.00	危险化学品安全技术全书	230.00
发酵工业废水处理（同上）	36.00	粉煤灰利用技术（资源化技术丛书）	18.00
医院污水污物处理（同上）	26.00	胶原蛋白（资源化技术丛书）	14.00
绿色化学工艺（环境工程实用技术丛书）	19.00	木质素（资源化技术丛书）	20.00
二氧化硫脱除与回收（同上）	26.00	壳聚糖（资源化技术丛书）	18.00
工业废水处理与回收利用（同上）	20.00	工业脱硫技术	30.00
废水处理单元过程（同上）	20.00	工业废气净化与利用	76.00
造纸工业水污染控制与治理技术（同上）	30.00	燃煤二氧化硫污染控制技术手册	60.00
煤加压气化废水处理（同上）	19.00	环境与工业气体净化技术	75.00
食品工业废水处理（同上）	25.00	硫氮污染防治工程技术及其应用	20.00
农药污染与防治（同上）	18.00	生活垃圾卫生填埋现场运行指南	30.00
混凝·混凝剂·混凝设备（同上）	15.00	环境污染物分析监测	56.00
清洁生产导论（同上）	24.00	污染控制微生物工程	36.00
人口、资源与环境（环境教育丛书）	18.00	废催化剂回收利用	28.00
环境污染与控制（环境教育丛书）	18.00	环保设备——原理·设计·应用	66.00
绿色生活与未来（环境教育丛书）	19.00	禁用染料和环保型染料	24.00
英汉环境科学与工程词汇	48.00	农药残留量实用检测方法手册（一卷）	58.00
中国环境保护法规全书（1997-2001）	120.0	环境工程技术经济和造价管理	36.00

（欢迎索取我社图书目录,也可登录我社网站 www.cip.com.cn 查询更多书目）

以上图书全国各大书店均有销售，也可直接从我社邮购。

- 您从邮局或银行汇款均可，包装邮寄费按10%计
- 收款单位：北京市朝阳区惠新里3号 化学工业出版社发行部邮购科　　邮编：100029
  开户银行：工商行北京和平里分理处　　　账　号：891269-66
- 邮购电话/传真：010-64918013，64982511　　E-mail：yougou@cip.com.cn

目　　录

1　绪论 …… 1

1.1　活性污泥过程模型 No.1（ASM1） …… 2

1.1.1　合理假定 …… 3

1.1.2　系统分割 …… 3

1.1.3　基本速率方程 …… 4

1.1.4　相关速率方程 …… 5

1.1.5　组分总动力学方程 …… 6

1.1.6　统一单位 …… 9

1.1.7　参数值 …… 10

1.1.8　模型生成 …… 10

1.1.9　模型求解 …… 12

1.2　活性污泥过程模型 No.2（ASM2） …… 15

1.2.1　系统分割 …… 15

1.2.2　基本方程 …… 16

1.2.3　相关方程 …… 18

1.2.4　子过程分析 …… 20

1.3　活性污泥过程模型 No.3（ASM3） …… 23

1.3.1　ASM1 的缺点 …… 23

1.3.2　系统分割 …… 24

1.3.3　基本速率方程 …… 25

1.3.4　相关速率方程 …… 27

1.4　模型的理论基础 …… 29

2　废水流量及组成 …… 32

2.1　废水的流量 …… 32

2.1.1　表示方法 …… 32

2.1.2　统计分析 …… 33

2.1.3　估算 …… 36

2.1.4 人口当量 …… 44
2.1.5 预测 …… 44
2.2 废水的成分 …… 46
2.2.1 生活污水 …… 46
2.2.2 水质与水量 …… 50
3 废水与污泥的表征 …… 53
3.1 悬浮固体 …… 53
3.2 有机物质 …… 54
3.2.1 生化需氧量 BOD (BOD_5) …… 55
3.2.2 化学需氧量 (COD_p 和 COD_{Cr}) …… 58
3.2.3 总需氧量 TOD …… 61
3.2.4 总有机碳 TOC …… 61
3.3 氮 …… 63
3.4 磷 …… 64
3.5 碱度 (TAL) …… 65
3.6 污泥体积指数 (SVI) …… 65
3.7 污泥呼吸速率 …… 65
4 基本生物过程 …… 68
4.1 微生物学 …… 68
4.1.1 微生物种类 …… 68
4.1.2 菌种筛选 …… 70
4.2 生物处理中的转化 …… 73
4.2.1 微生物生长 …… 73
4.2.2 水解 …… 74
4.2.3 衰减 …… 76
4.3 有机物好氧异养转化 …… 76
4.3.1 反应方程式 …… 76
4.3.2 产率常数 …… 78
4.3.3 营养物 …… 80
4.3.4 反应动力学 …… 81
4.3.5 异养菌 …… 82
4.3.6 环境因素 …… 82
4.4 硝化作用 …… 86

4.4.1 反应方程式 …… 86
4.4.2 碱度 …… 88
4.4.3 反应动力学 …… 88
4.4.4 环境因素 …… 89
4.5 反硝化 …… 95
4.5.1 反应方程式 …… 96
4.5.2 产率常数 …… 96
4.5.3 营养物 …… 98
4.5.4 碱度 …… 98
4.5.5 反应动力学 …… 98
4.5.6 环境因素 …… 100
4.6 生物除磷 …… 103
4.6.1 反应方程式 …… 104
4.6.2 产率常数 …… 105
4.6.3 碱度 …… 105
4.6.4 反应动力学 …… 106
4.6.5 环境因素 …… 106
4.7 厌氧过程 …… 107
4.7.1 反应方程式 …… 109
4.7.2 产率常数 …… 109
4.7.3 营养物 …… 110
4.7.4 碱度 …… 111
4.7.5 反应动力学 …… 112
4.7.6 气态产物 …… 112
4.7.7 环境因素 …… 113
5 活性污泥过程 …… 115
5.1 质量平衡 …… 115
5.1.1 无污泥回流 …… 115
5.1.2 有污泥回流 …… 118
5.2 基本概念 …… 120
5.2.1 处理效率 …… 120
5.2.2 回流比 …… 120
5.2.3 容量负荷（体积负荷） …… 121

5.2.4 污泥浓度 …… 121
5.2.5 污泥质量 …… 121
5.2.6 污泥负荷 …… 121
5.2.7 剩余污泥 …… 122
5.2.8 废弃污泥 …… 123
5.2.9 泥龄 …… 123
5.2.10 好氧泥龄 …… 124
5.3 类型 …… 125
5.3.1 有回流过程 …… 125
5.3.2 一体化设施 …… 127
5.3.3 接触稳定 …… 128
5.3.4 生物吸着 …… 130
5.4 设计 …… 130
5.4.1 容量负荷设计 …… 131
5.4.2 污泥负荷或泥龄设计 …… 133
5.4.3 计算机辅助设计 …… 134
6 生物滤池 …… 136
6.1 生物膜动力学 …… 136
6.1.1 一级反应 …… 137
6.1.2 零级反应 …… 139
6.2 生物膜动力学参数 …… 144
6.3 水膜扩散 …… 146
6.4 双组分扩散 …… 148
6.5 生物滤池动力学 …… 150
6.6 生物滤池质量平衡 …… 154
6.6.1 无回流过程 …… 154
6.6.2 有回流过程 …… 155
6.7 基本概念 …… 155
6.7.1 处理效率 …… 155
6.7.2 回流比 …… 156
6.7.3 体积负荷 …… 156
6.7.4 生物膜表面积 …… 156
6.7.5 有机表面负荷 …… 156

6.7.6 水力表面负荷 …… 156
6.7.7 污泥产量 …… 156
6.7.8 剩余污泥产量 …… 156
6.8 生物膜反应器类型 …… 156
6.8.1 滴滤池 …… 157
6.8.2 浸没式滤池 …… 158
6.8.3 生物转盘 …… 160
6.9 设计 …… 160
6.9.1 滴滤池 …… 161
6.9.2 生物转盘 …… 162
6.9.3 其他类型生物滤池 …… 163
6.9.4 处理可溶有机物生物滤池 …… 163
6.10 工艺条件 …… 166
6.10.1 曝气 …… 166
6.10.2 生物膜的生长和脱落 …… 166
6.11 颗粒有机物去除 …… 168
6.12 详细模型 …… 173
7 硝化过程 …… 176
7.1 质量平衡 …… 176
7.1.1 单独硝化 …… 176
7.1.2 氧化硝化 …… 184
7.2 硝化过程类型 …… 190
7.2.1 纯硝化菌反应器 …… 190
7.2.2 一段式活性污泥过程 …… 191
7.2.3 二段式活性污泥过程 …… 194
7.2.4 一段式生物滤池 …… 195
7.2.5 二段式生物滤池 …… 195
7.2.6 生物滤池与活性污泥组合硝化 …… 196
7.3 硝化过程设计 …… 196
7.3.1 活性污泥硝化 …… 196
7.3.2 优化硝化工艺 …… 199
7.3.3 硝化生物滤池 …… 201
8 反硝化 …… 204

8.1 质量平衡 …… 204
8.1.1 单独反硝化 …… 204
8.1.2 组合硝化和反硝化 …… 211
8.2 反硝化类型 …… 215
8.2.1 单独污泥反硝化 …… 216
8.2.2 混合污泥反硝化 …… 217
8.2.3 反硝化生物滤池 …… 219
8.3 反硝化工艺设计 …… 220
8.3.1 C/N 比 …… 220
8.3.2 搅拌 …… 225
8.3.3 沉淀池和生物滤池中的氮气 …… 226
8.3.4 氧耗 …… 228
8.3.5 碱度 …… 229
8.3.6 反硝化活性污泥工艺设计 …… 231
8.3.7 模型分析 …… 232
8.3.8 反硝化生物滤池工艺设计 …… 236
8.4 微生物氧化还原区 …… 238
9 废水除磷 …… 241
9.1 生物除磷 …… 241
9.1.1 质量平衡 …… 241
9.1.2 工艺类型 …… 243
9.1.3 工艺设计 …… 244
9.2 物化除磷 …… 249
9.2.1 质量平衡 …… 249
9.2.2 除磷原理 …… 250
9.2.3 除磷工艺 …… 263
9.2.4 工艺设计 …… 267
9.2.5 工艺操作 …… 273
10 废水厌氧处理 …… 275
10.1 质量平衡 …… 275
10.1.1 悬浮工艺 …… 277
10.1.2 生物膜工艺 …… 278
10.2 厌氧过程工艺 …… 279

10.2.1 废水预处理 …… 279
10.2.2 悬浮污泥工艺 …… 279
10.2.3 厌氧过滤工艺 …… 280
10.2.4 厌氧工艺流程 …… 282
10.3 厌氧工艺设计 …… 282
10.3.1 悬浮工艺设计 …… 282
10.3.2 过滤工艺设计 …… 287
10.3.3 气体产量 …… 288
10.3.4 工艺运行 …… 290
参考文献 …… 294

1 绪　　论

废水处理计量学是一个新概念，其主要内容是研究废水处理过程中反应物之间、反应物与产物之间的数量关系。与传统的废水处理数学模型或模式相比，废水处理计量学涉及废水处理过程较深层次的问题。例如，对于活性污泥过程，传统数学模型一般考虑MLVSS、BOD等组分，过程一般为BOD衰减、污泥产率等。但在废水处理计量学中，曝气池内的过程被分解成若干子过程，如异养菌好氧生长、异养菌缺氧生长、自养菌好氧生长等；曝气池内的物质被分解成若干组分，如有机碳、有机氮、溶解氧、无机氮、异养菌、自养菌等。

由于废水处理计量学涉及废水处理过程较深层次的问题，因此对过程的了解，包括过程的输入输出关系、过程内组分的性质、组分的反应速率与级数、反应的干扰因素、反应器流态影响等，有更高的要求。

废水处理计量学建立的组分间的关系具有交互性。这种交互性主要表现为每个子过程可能有若干个组分参加，而每个组分可能参与若干个子过程，即“你中有我，我中有你”。例如，对于活性污泥过程内异养菌好氧生长子过程，涉及的组分有易降解有机碳、溶解氧、铵氧、碱度等；而对于活性污泥过程内的组分易降解有机碳浓度的反应速率，则涉及异养菌好氧生长、异养菌缺氧生长及缓慢降解有机碳“水解”等子过程。因此，在数学形式上，废水处理计量学中常使用微分方程组（或偏微分方程组）而不是单个微分方程（或偏微分方程）来表现过程内各组分浓度随时间的变化情况；在计算方法上，废水处理计量学常使用数值方法而不是解析方法对方程求解；在求解过程中，废水处理计量学常需编制计算机程序，以简化计算手续；在系统结构与时间的关系上，废水处理计量学常

可用于动态分析，而稳态分析只是动态分析的一个特例；在过程参数与空间位置的关系上，废水处理计量学常为分布式而非集总式。

废水处理是环境保护的重要手段，目前的发展趋势是由粗放型向集约型转变。为了实现废水处理由粗放型向集约型的转变，需要加深对废水处理中所发生的过程的认识。由于废水处理一般涉及多相、多组分，不但有物理、化学过程，还有生物过程，因此用一般的实验难以对过程进行仔细、全面的分析。废水处理计量学实质是对废水处理过程的计算机仿真，是在建立废水处理过程各组分定量关系的基础上利用计算机进行求解分析。由于计算机速度快、容量大，可以模拟各种试验条件，可以在短时间内获得结果，可以研究包含几十甚至几百个变量的问题，因此利用废水处理计量学易于获得对废水处理过程较全面、深入的了解，有利于实现由粗放型向集约型的转化。同时，废水处理计量学的研究结果可用于废水处理的在线或实时控制。

废水处理计量学的内容正处于发展之中。为了加深对处理过程的认识，除了根据过程的机理建立微分方程组（或偏微分方程组）来描述一个废水处理过程外，还可以根据过程的输入、输出数据建立统计模型，如多元非线性回归模型、蒙特卡罗随机模型等，或建立过程的人工智能模型，如神经网络模型、专家系统模型、模糊逻辑模型。此外，废水处理计量学还可吸收包括信息技术在内的数据处理技术，例如“软测量”技术对废水处理计量学十分重要。由于废水处理过程参数测定较困难，可以建立易测参数与难测参数之间的关系，通过测定易测参数来推算难测参数的数值。

1.1　活性污泥过程模型 No.1（ASM1）

活性污泥过程是废水生物处理的重要方法，在城市污水和工业废水的处理中已得到大量应用，活性污泥过程的模型化工作也有了长足的发展。对活性污泥过程内部作用机理的研究在废水处理计量学的出现与发展中起了重要作用。

为了建立活性污泥过程的机理模型，1983年国际水污染控制与研究协会IAWPRC（现更名为国际水质协会IAWQ）组织专家在前人活性污泥模型化工作的基础上进行了长达4年的收集、分析、比较、归纳的研究工作，于1986年发表了活性污泥过程的IAWQ No.1模型（ASM1）。该模型将曝气池内的过程分解成8个子过程，将曝气池内的物质分解成13个组分，利用质量守恒、反应动力学、经验公式及参数建立了描述整个系统动态性质的微分方程组，并利用数值积分对该微分方程组在不同条件下求解，以分析活性污泥过程包括除碳、脱氮在内的动态性质。该模型自发表以来受到环境工程界的广泛关注，目前已成为活性污泥过程仿真和控制的重要基础。

下面对ASM1的结构与原理作一简要介绍，主要内容有合理假定、系统分割、建立基本方程、建立相关方程、统一单位、确定参数、确定输入输出、建立完整模型、模型求解、解的表达等步骤。可以认为，ASM1的建立过程体现了废水处理计量学的一些基本方法。

1.1.1 合理假定

该模型在建模时引入了一个重要的基本假定，就是被模拟的活性污泥过程当前运行正常。该假定的具体内容包括：

（1）曝气池内处于正常pH值及温度下；

（2）池内微生物的种群和浓度处于正常状态；

（3）池内污染物浓度可变，但成分及组成不变；

（4）微生物营养充分；

（5）二沉池内无生化反应，仅为一个固液分离装置。

这一假定使模型本身避免了一些不确定性，相应增强了模型的真实性和可靠性。

1.1.2 系统分割

该模型将曝气池内的过程分成8个子过程，将曝气池内的物质分成13个组分。每个子过程有若干个组分参加，每个组分参与若干个子过程。

8个子过程是：

(1) 异养菌好氧生长；

(2) 异养菌缺氧生长；

(3) 自养菌好氧生长；

(4) 异养菌衰减；

(5) 自养菌衰减；

(6) 可溶有机氮的氨化；

(7) 被吸着缓慢降解有机碳的"水解"；

(8) 被吸着缓慢降解有机氮的"水解"。

13个组分是：

(1) 易降解有机碳 S_s；

(2) 缓慢降解有机碳 X_s；

(3) 可溶性可降解有机氮 S_{nd}；

(4) 颗粒状可降解有机氮 X_{nd}；

(5) 溶解氧 S_o；

(6) 氨态氮 S_{nh}；

(7) 硝态氮 S_{no}；

(8) 碱度 S_{alk}；

(9) 异养菌 X_{bh}；

(10) 自养菌 X_{ba}；

(11) 可溶惰性有机碳 S_i；

(12) 颗粒惰性有机碳 X_i；

(13) 微生物衰减产物 X_p。

1.1.3 基本速率方程

相对于参与某一子过程反应的某一组分，可以写出一个反应动力学方程，以表示该组分的浓度在该子过程反应中随时间的变化情况。对于该子过程，则可写出一个或几个组分的反应动力学方程。在构成这若干个动力学方程时，以某一组分的生长或衰减的反应动力学方程作为基本方程，其他组分的反应动力学方程以该基本动力学方程为基础经过系数调整获得。

例如，对于异养菌好氧生长这个子过程，涉及异养菌 X_{bh}、易降解有机碳 S_s、溶解氧 S_o、氨态氮 S_{nh}和碱度 S_{alk}。在建立该子过程中各组分的动力学模型时，以异养菌的好氧反应动力学方程为基础。

异养菌好氧生长的反应动力学方程是：

$$(dX_{bh}/dt)_1 = \mu_h[S_s/(K_s + S_s)][S_o/(K_{o,h} + S_o)]X_{bh} \quad (1.1)$$

式中 μ_h 是异养菌最大比生长速率；K_s 是相应于 S_s 的饱和常数；$K_{o,h}$是相应于 S_o 在异养菌好氧生长中的饱和常数；下角标号表示子过程的编号，方程（1.1）中（dX_{bh}/dt）的下角标号“1”表示第 1 个子过程，即异养菌好氧生长。

上述模型实际上是废水生物处理中 Monod 方程再加上一个开关函数$S_o/(K_{o,h} + S_o)$。在开关函数中，$K_{o,h}$是一个较小的任意数。当溶解氧浓度 S_o 较大时，该开关函数数值趋近 1，表示异养菌的好氧反应动力学符合 Monod 方程；当溶解氧浓度 S_o 很小时，该开关函数数值趋近 0，表示异养菌的生长因溶解氧浓度低而难以进行。使用开关函数，是 IAWQ 模型的一个特色。

又如，在异养菌缺氧生长子过程中，各组分的反应动力学方程以异养菌的缺氧生长动力学方程为基础。该方程是：

$$(dX_{bh}/dt)_2 = \mu_h[S_s/(K_s + S_s)][S_{no}/(K_{no} + S_{no})] [K_{o,h}/(K_{o,h} + S_o)]\eta_g X_{bh} \quad (1.2)$$

式中 K_{no}是 S_{no}在异养菌生长中的饱和常数；下角标“2”表示第 2 个子过程，即异养菌缺氧生长；η_g 是校正系数。

此外，自养菌好氧生长、异养菌衰减、自养菌衰减、有机氮氨化、被吸着缓慢降解有机碳的“水解”、被吸着缓慢降解有机氮的“水解”等子过程均可相应建立各自的基本方程。

1.1.4 相关速率方程

在各子过程基本反应动力学方程的基础上，参与该子过程的其他组分的反应动力学方程也可依次建立。

例如，在异养菌好氧生长子过程中，对于易降解有机碳 S_s，可根据微生物生长与基质消耗的关系，利用异养菌产率系数 Y_h 及微生物生长引起基质消耗的事实，可得方程：

$$(dS_s/dt)_1 = (-1/Y_h)(dX_{bh}/dt) \tag{1.3}$$

对于溶解氧 S_o，由于异养菌 X_{bh} 的生长主要由易降解有机碳 S_s 和溶解氧 S_o 的消耗支撑，因而可以认为 X_{bh} 的增长速率大体等于易降解有机碳 S_s 和溶解氧 S_o 消耗速率的和。由此可得：

$$(dS_o/dt)_1 = [(1-Y_h)/Y_h](dX_{bh}/dt) \tag{1.4}$$

对于氨态氮 S_{nh}，则根据异养菌生长时的需氮量确定一个系数 i_{xb}，可得：

$$(dS_{nh}/dt)_1 = -i_{xb}(dX_{bh}/dt) \tag{1.5}$$

对于碱度 S_{alk}，根据消耗量是氨氮的 1/14 的经验公式，可得：

$$(dS_{alk}/dt)_1 = (-i_{xb}/14)(dX_{bh}/dt) \tag{1.6}$$

由以上分析可知，某一子过程中某一组分的反应动力学方程可以由该子过程的基本动力学方程乘以一个系数来得到。该系数对于产生基本动力学方程的组分为 1（数量增加）或 −1（数量减少）；对于其他组分，则可根据反应机理［如方程(1.3)］、质量守恒［如方程(1.4)］或经验常数［如方程(1.5)，方程（1.6)］获得。活性污泥过程 IAWQ 模型各子过程的反应系数可见表 1.1。

1.1.5 组分总动力学方程

在活性污泥过程的 IAWQ 模型中，每一个组分至少在一个子过程中参加了反应（惰性组分除外），该组分在其参与的所有子过程中的总反应速率为其在各个子过程中反应速率之和。

例如，对于易降解有机碳 S_s，在子过程异养菌好氧生长［方程(1.1)］中消耗，在异养菌缺氧生长［方程(1.2)］中消耗，在被吸着缓慢降解有机碳的“水解”（第 7 个子过程）中生成。因此，易降解有机碳 S_s 总的反应动力学方程为 3 个子过程中反应速率之

表 1.1　活性污泥过程模型矩阵

过程 j	组分 i													过程速率 $\rho_j/[ML^{-3}T^{-1}]$
	S_I	S_s	X_I	X_s	X_{bh}	X_{ba}	X_p	S_o	S_{no}	S_{nh}	S_{nd}	X_{nd}	S_{alk}	
1. 异养菌好氧生长		$-1/Y_h$			1			$-(1-Y_h)/Y_h$		i_{xb}			$-i_{xb}/14$	$\mu_{maxH}[S_s/(K_s+S_s)][S_o/(K_{o,h}+S_o)]X_{bh}$
2. 异养菌缺氧生长		$-1/Y_h$			1				$(1-Y_h)/(2.86Y_h)$	$-i_{xb}$			$[(1-Y_h)/(14\times 2.86Y_h)]-i_{xb}/14$	$\mu_{maxH}[S_s/(K_s+S_s)][K_{o,h}/(K_{o,h}+S_o)][S_{no}/(K_{no}+S_{no})]X_{bh}\eta_g$
3. 自养菌好氧生长						1		$-(4.57-Y_a)/Y_a$	$1/Y_a$	$-i_{xb}-(1/Y_a)$			$(-i_{xb}/14)-(1/7Y_a)$	$\mu_{maxA}[S_{nh}/(K_{nh}+S_{nh})][S_o/(K_{o,a}+S_o)]X_{ba}$
4. 异养菌衰减				$1-f_p$	-1		f_p					$i_{xb}-f_p i_{xp}$		$b_H X_{bh}$
5. 自养菌衰减				$1-f_p$		-1	f_p					$i_{xb}-f_p i_{xp}$		$b_A X_{ba}$
6. 可溶有机氮氨水										1	-1		$1/14$	$k_a S_{nd} X_{bh}$

续表

过程 j	组分 i													过程速率
	S_i	S_s	X_i	X_s	X_{bh}	X_{ba}	X_p	S_o	S_{no}	S_{nh}	S_{nd}	X_{nd}	S_{alk}	$\rho_j/[ML^{-3}T^{-1}]$
7. 缓慢降解有机碳水解		1		−1										$k_h[(X_s/X_{bh})/(k_x+X_s/X_{bh})]\{S_o/(K_{o,h}+S_o)+\eta_h[K_{o,h}/(K_{o,h}+S_o)][S_{no}/(K_{no}+S_{no})]\}X_{bh}$
8. 缓慢降解有机氮水解											1	−1		$\rho_7(X_{nd}/X_s)$
表观转化速率/$[ML^{-3}T^{-1}]$	$r_i=\sum_j v_{ij}\rho_j$													
化学计量系数为：Y_H，Y_A，f_p，i_{xb}，i_{XP}	可溶惰性有机物 $[M(COD)L^{-3}]$	易降解有机物 $[M(COD)L^{-3}]$	颗粒惰性有机物	缓慢生物降解基质 $[M(COD)L^{-3}]$	活异养菌 $[M(COD)L^{-3}]$	活自养菌 $[M(COD)L^{-3}]$	微生物降解颗粒物	溶解氧（负COD）	硝态及亚硝态氮 $[M(N)L^{-3}]$	铵及氨氮 $[M(N)L^{-3}]$	可溶生物降解有机氮	颗粒生物降解有机氮 $[M(N)L^{-3}]$	碱度（mol单位）	动力学参数为：μ_{maxh}，μ_{maxa}，K_s，$K_{o,h}$，$K_{o,a}$，K_{no}，K_{nh}，b_h，b_a，k_a，k_h，k_x，η_g，η_h

和。由此可得：

$$
\begin{aligned}
(dS_s/dt)_T &= (dS_s/dt)_1 + (dS_s/dt)_2 + (dS_s/dt)_7 \\
&= (-1/Y_h)\hat{u}_h[S_s/(K_s + S_s)][S_o/(K_{o,h} + S_o)]X_{bh} \\
&\quad + (-1/Y_h)\hat{u}_h[S_s/(K_s + S_s)] \\
&\quad [S_{no}/(K_{no} + S_{no})][K_{o,h}/(K_{o,h} + S_o)]\eta_g X_{bh} \\
&\quad + k_h[(X_s/X_{bh})/(k_x + X_s/X_{bh})] \\
&\quad \{S_o/(K_{o,h} + S_o) + \eta_h[K_{o,h}/(K_{o,h} + S_o)] \\
&\quad [S_{no}/(K_{no} + S_{no})]\}X_{bh}
\end{aligned}
\tag{1.7}
$$

其他组分的总动力学方程，同样可根据以下内容逐一写出：①组分所在子过程的基本动力学方程；②表 1.1 的动力学系数；③总动力学方程的构成方法。这里不一一列举。

1.1.6 统一单位

在对活性污泥过程的 13 个组分分别建立反应动力学方程后，即可开始对方程求解。由于某一组分可能出现在一个以上的方程中，即若干方程包含同一组分，因此必须对这 13 个方程联立求解，以求得能同时满足 13 个方程的 13 个组分的浓度。由于这 13 个组分涉及有机碳、有机氮、微生物等不同物质，计量单位各不相同，给方程求解带来困难。因此，在计算过程中统一各组分的浓度单位，是对方程联立求解的必要条件。

IAWQ 模型在这方面有其特色，具体做法是：对于含碳的污染物，用 COD(mg/L) 表示其浓度；对于溶解氧 S_o，是负的 COD 值，用 − COD(mg/L) 表示其浓度；对于好氧或厌氧微生物，用 COD(mg/L) 表示其浓度，经验公式为 1mg MLVSS = 1.45mg COD；对于氨态氮（NH_3-N），用N(mg/L) 表示，但在反应速率方程的动力学系数前加上校正因子，根据反应方程 $NH_3 + 2O_2 \longrightarrow HNO_3 + H_2O$ 可知，17g NH_3 可与 64g O_2 作用完全，相当于 64g COD，所以 1g N（相当于 1.214g NH_3）可与 4.57g O_2 反应，相当于 4.57g COD；对于硝态氮（NO_3 -N），也用N(mg/L) 表示，但同样在反应速率方程的动力学系数前加上校正因子，根据氧化还原反应式，在获得 1mol 电子时需 0.20mol NO_3^- 或 0.25mol O_2，因

此0.20mol NO_3^- 相当于0.25mol O_2，或1g N(相当于4.43g NO_3^-)相当于2.86g O_2 或2.86g -COD(COD的负值)；对于碱度，用 HCO_3^-(mol/L)表示，由于碱度本身并没有参与其他组分的反应，其单位不同在联立方程组内没有影响。

1.1.7 参数值

IAWQ模型涉及19个参数，其中5个是化学计量系数，14个是反应动力学参数。经过对大量文献数据的分析归纳，该模型给出了各参数在20℃和中性pH值的选值范围和默认值数据。具体数值可见表1.2。

表1.2 生活污水在中性pH值和20℃时参数的典型数值

类别	符号	单位	默认值	数值范围
化学计量系数	Y_a	g COD(生成细胞)/g N(氧化)	0.24	0.07~0.28
	Y_h	g COD(生成细胞)/g COD(氧化)	0.67	0.46~0.69
	f_p	无量纲	0.08	0.08
	i_{xb}	g N/g COD(细胞)	0.086	0.086
	i_{xp}	g N/g COD	0.06	0.06
反应动力学参数	□$_h$	1/d	6.0	3~13.3
	K_s	g COD/m^3	20	10~180
	$K_{o,h}$	g O_2/m^3	0.1	0.01~0.15
	K_{no}	g NO_3-N/m^3	0.1	0.1~0.2
	b_h	1/d	0.62	0.09~4.38
	η_g	无量纲	0.8	0.6~1.0
	η_h	无量纲	0.4	0.4
	k_h	g缓慢降解COD/[g COD(细胞)·d]	2.2	2.2
	k_x	g缓慢降解COD/g COD(细胞)	0.15	0.15
	□$_a$	1/d	0.6	0.34~0.65
	K_{nh}	g NH_3-N/m^3	1.0	0.6~3.6
	$K_{o,a}$	g O_2/m^3	1.0	0.5~2.0
	b_a	1/d	0.15	0.05~0.15
	k_a	m^3/(g COD·d)	0.08	0.08

1.1.8 模型生成

在对活性污泥过程IAWQ模型的过程假定、系统分割、基本速率方程、相关速率方程、组分总动力学方程、统一单位、参数值

等方面分别了解后，现在可以进入模型生成阶段的讲述。

如前所述，该模型是机理模型，建模原则是“一进一出一反应”。活性污泥过程有若干种不同的流程，因而最终建立的机理模型也会有所不同，这种不同主要在于废水进入曝气池的位置、流量、成分和浓度，曝气的位置与强度，废弃污泥的位置及回流比等等。可以看出，这种不同主要反映在“一进一出”部分，而在“一反应”部分则基本保持不变。

某活性污泥过程的物流状况如图 1.1 所示。进水成分为 S_{si}、X_{si}、S_{ndi}、X_{ndi}、S_{noi}、S_{nhi}。惰性物质 S_i 和 X_i 不参与反应，图中未列入。S_s 为碱度，在反应中为消耗物质，在碱度适当时对其他成分的反应没有影响，没有列入进水的成分中。曝气池中存在有机碳 S_s、X_s，有机氮 S_{nd}、X_{nd}，氨态氮 S_{nh}，硝态氮 S_{no}，微生物 X_{bh}、X_{ba}、X_p。曝气池中溶解氧 DO 的浓度假定保持恒定，因而没有列入变量系列中。经过二沉池，颗粒物完全沉淀，各组分沉淀物的浓度假定为悬浮时的 3 倍。沉淀的污泥一部分回流至曝气池，一部分废弃。

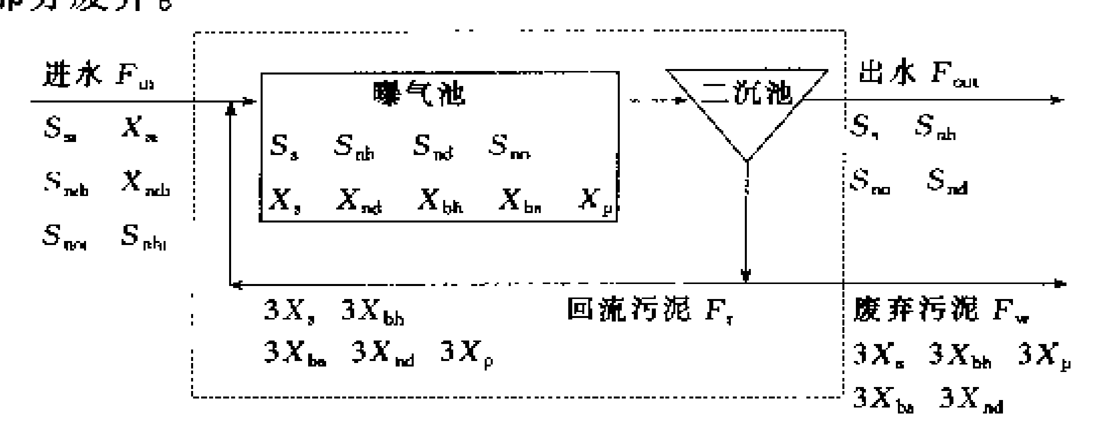


图 1.1 典型活性污泥过程物流图

若建模范围为图 1.1 中虚线框内所示，曝气池体积为 V，反应物 j 的浓度 C 的速率方程以 $(\mathrm{d}C_j/\mathrm{d}t)_R$ 表示，流量用 F 表示，脚标 i 表示进水、o 表示出水、r 表示回流、w 表示废弃，则模型的通式可为：

$$V(\mathrm{d}C_j/\mathrm{d}t)=F_{i,j}C_{i,j}-F_{o,j}C_{o,j}-F_{w,j}C_{w,j}+\sum_r V(\mathrm{d}C_j/\mathrm{d}t)_r \tag{1.8}$$

可溶组分位于式（1.8）等号右侧的1、2、4项或2、4项，颗粒组分位于式（1.8）等号右侧的1、3、4项或3、4项，视物流状况而定。

对于 S_s，方程为：

$$V(dS_s/dt)=F_iS_{si}-F_oS_s+\sum_r V(dS_s/dt)_r \qquad (1.9)$$

对于 X_s，则为：

$$V(dX_s/dt)=F_iX_{si}-F_w3X_s+\sum_r V(dX_s/dt)_r \qquad (1.10)$$

图1.1所示活性污泥过程的整个模型是一个微分方程组[式(1.11a)~式(1.11i)]，方程的个数等于模型中变量的个数(9个)：

$$V(dS_s/dt)=F_{in}S_{s,in}-0-F_{out}S_s+\sum_r V(dS_s/dt)_r \qquad (1.11a)$$

$$V(dX_s/dt)=F_{in}X_{s,in}-F_w\cdot 3X_s-0+\sum_r V(dX_s/dt)_r \qquad (1.11b)$$

$$V(dX_{bh}/dt)=0-F_w\cdot 3X_{bh}-0+\sum_r V(dX_{bh}/dt)_r \qquad (1.11c)$$

$$V(dX_{ba}/dt)=0-F_w\cdot 3X_{ba}-0+\sum_r V(dX_{ba}/dt)_r \qquad (1.11d)$$

$$V(dX_p/dt)=0-F_w\cdot 3X_p-0+\sum_r V(dX_p/dt)_r \qquad (1.11e)$$

$$V(dS_{nh}/dt)=F_{in}S_{nh,in}-0-F_{out}S_{nh}+\sum_r V(dS_{nh}/dt)_r \qquad (1.11f)$$

$$V(dS_{no}/dt)=F_{in}S_{no,in}-0-F_{out}S_{no}+\sum_r V(dS_{no}/dt)_r \qquad (1.11g)$$

$$V(dS_{nd}/dt)=F_{in}S_{nd,in}-0-F_{out}S_{nd}+\sum_r V(dS_{nd}/dt)_r \qquad (1.11h)$$

$$V(dX_{nd}/dt)=F_{in}X_{nd,in}-F_w\cdot 3X_{nd}-0+\sum_r V(dX_{nd}/dt)_r \qquad (1.11i)$$

1.1.9 模型求解

上述模型为一阶常微分方程组，可以用数值积分求解。求解的过程即为对模型的分析过程。可以对过程的变量或参数，如溶解氧浓度、MLVSS浓度、水力停留时间、污泥停留时间、进水的各组分初始浓度，在一定范围内进行变化，以考察系统各部分对该变化的响应情况。分析求解的结果可以利用MS Excel进行二维表达。

下面简述数值积分的四阶龙格-库塔法：

若有微分方程 $dY/dt=F(t,\ Y)$，已知 $t=t_n$ 时 $Y=Y_n$，时间 t 迭代计算的步长为 h，则在 $t=t_{n+1}$时

$$Y_{n+1} = Y_n + 1/[6(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4)] \qquad (1.12a)$$

式中

$$K_1 = h \cdot f(t_n, Y_n) \qquad (1.12b)$$

$$K_2 = h \cdot f(t_n + h/2, Y_n + K_1/2) \qquad (1.12c)$$

$$K_3 = h \cdot f(t_n + h/2, Y_n + K_2/2) \qquad (1.12d)$$

$$K_4 = h \cdot f(t_n + h, Y_n + K_3) \qquad (1.12e)$$

由以上方程可知，只要已知初始时刻的 Y 值，即可通过迭代计算算出任意时刻 Y 的数值。计算原理可从图 1.2 (a)、(b)、(c)、(d) 中看出。

在图 1.2(a)中，根据方程 $dY/dt = F(t, Y)$，将 t_n、Y_n 值代入 $F(t, Y)$ 即可得到 dY/dt 值，也即该方程曲线在 t_n、Y_n 点

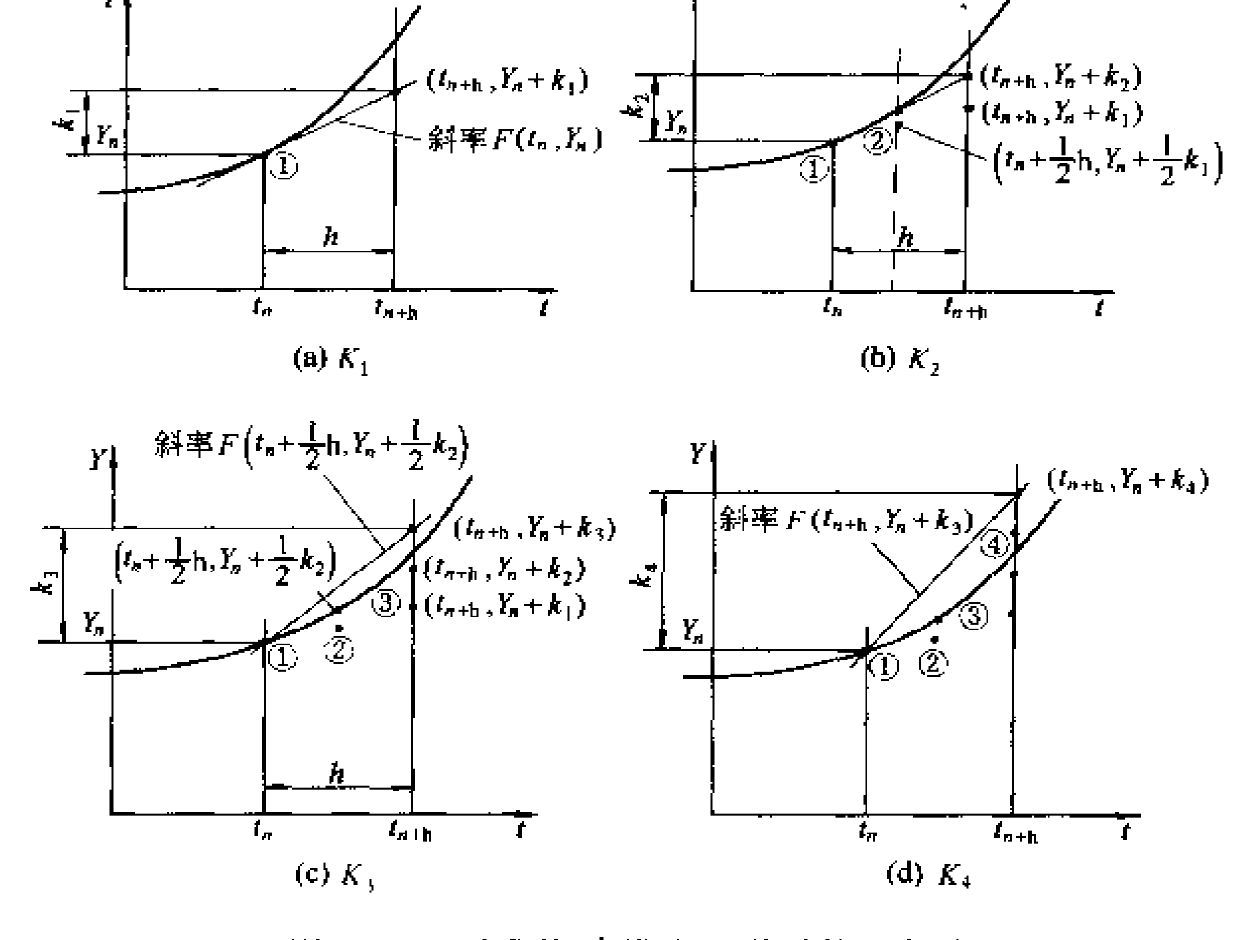


图 1.2　四阶龙格-库塔法 K 值计算示意图

的斜率。由图可见，斜率为 $F(t_n, Y_n)$ 的直线与 $Y=Y_n$、$t=t_n+h$ 的直线相交形成三角形，三角形底边长为 h，斜边斜率为 $F(t_n, Y_n)$，因此三角形另一直角边的长度为 $h \cdot F(t_n, Y_n)$，即 K_1。

在图1.2(b) 中，根据方程 $\mathrm{d}Y/\mathrm{d}t=F(t, Y)$，将 $t_n+h/2$、$Y_n+k_1/2$ 值代入 $F(t, Y)$ 即可得到又一个 $\mathrm{d}Y/\mathrm{d}t$ 值，也即该方程在 $t_n+h/2$、$Y_n+k_1/2$ 点的斜率（注意：表示该斜率的虚线不与方程曲线相切）。通过 t_n、Y_n 点作虚线的平行线，与 $t=t_n+h$ 的直线相交后形成三角形，三角形底边长为 h，斜边斜率为 $F(t_n+h/2, Y_n+k_1/2)$，因此三角形另一直角边的长度为 $h \cdot F(t_n+h/2, Y_n+k_1/2)$，即 K_2。

图1.2(c)、(d) 中的情况与图1.2(b)中相似，读者可自行推导。

对于含多个变量的微分方程组，上述计算方法仍然有效。例如，若有一阶微分方程组

$$\begin{cases} \mathrm{d}X/\mathrm{d}t=F(t, X, Y) \\ \mathrm{d}Y/\mathrm{d}t=g(t, X, Y) \end{cases}$$

已知在 t_n 时 $X=X_n$、$Y=Y_n$，时间步长为 h，则在 $t=t_n+h$ 时

$$\begin{cases} X_{n+1}=X_n+1/[6(K_1+2K_2+2K_3+K_4)] \\ Y_{n+1}=Y_n+1/[6(L_1+2L_2+2L_3+L_4)] \end{cases}$$

式中

$$K_1=h \cdot F(t_n, X_n, Y_n)$$

$$K_2=h \cdot F(t_n+h/2, X_n+K_1/2, Y_n+L_1/2)$$

$$K_3=h \cdot F(t_n+h/2, X_n+K_2/2, Y_n+L_2/2)$$

$$K_4=h \cdot F(t_n+h, X_n+K_3, Y_n+L_3)$$

$$L_1=h \cdot g(t_n, X_n, Y_n)$$

$$L_2=h \cdot g(t_n+h/2, X_n+K_1/2, Y_n+L_1/2)$$

$$L_3 = h \cdot g(t_n + h/2, X_n + K_2/2, Y_n + L_2/2)$$

$$L_4 = h \cdot g(t_n + h, X_n + K_3, Y_n + L_3)$$

在用四阶龙格-库塔法求解微分方程组模型时，初值的选取十分重要。原因是，微分方程组的收敛点不一定是惟一的，而龙格-库塔法是数值方法，只要本次迭代计算结果与上次计算结果之差小于某一个较小的数（以某种方式表示），即承认本次迭代结果为方程组的解。因此，若初值选取不当，则有可能在计算结束时得到的解并不符合实际。

正确的初值选取在很大程度上要依靠对研究对象的深刻了解。为了避免差错，可以进行多组不同初值的选取与试算，并比较各次计算结果。在计算完成后，计算结果还必须与工程实际进行比照。

1.2 活性污泥过程模型 No.2（ASM2）

在 ASM1 的基础上，1995 年出现 ASM2。该模型的建立方式与 ASM1 基本相同，不同之处为引入聚磷菌作为新的微生物组分，并将原来的 13 个组分、8 个子过程改变成 17 个组分、17 个子过程（可选组分及过程除外）。ASM2 可模拟活性污泥过程脱碳、脱氮、除磷等过程的动态性质。

1.2.1 系统分割

可溶组分有 9 个：

（1）乙酸 S_A；

（2）碱度 S_{ALK}；

（3）易降解有机碳 S_F；

（4）惰性有机碳 S_I；

（5）溶解氮 S_{N_2}；

（6）铵态氮 S_{NH_4}；

（7）硝态氮 S_{NO_3}；

（8）溶解氧 S_{O_2}；

(9) 磷酸盐 S_{PO_4}。

颗粒组分有 8 个：

(1) 自养硝化菌 X_{AUT}；

(2) 异养菌 X_H；

(3) 惰性有机物 X_I；

(4) 聚磷菌 X_{PAO}；

(5) 聚磷菌细胞内物质 X_{PHA}；

(6) 聚磷酸盐 X_{PP}；

(7) 缓慢降解基质 X_S；

(8) 总悬浮物 X_{TSS}。

子过程有 17 个：

(1) 好氧水解；

(2) 缺氧水解；

(3) 厌氧水解；

(4) 异养菌生长（吸收 S_F）；

(5) 异养菌生长（吸收 S_A）；

(6) 利用 S_F 反硝化；

(7) 利用 S_A 反硝化；

(8) 分解（发酵）；

(9) 菌溶；

(10) 聚磷菌储存 X_{PHA}；

(11) 聚磷菌储存 X_{PP}；

(12) 聚磷菌好氧生长；

(13) 菌溶（X_{PAO}）；

(14) 菌溶（X_{PP}）；

(15) 菌溶（X_{PHA}）；

(16) 硝化菌生长；

(17) 硝化菌菌溶。

1.2.2 基本方程

ASM2 的基本反应速率方程如表 1.3 所示。

表 1.3　ASM2 基本反应速率方程

过　　程	反应速率方程
缓慢降解有机碳（X_S）水解	
1. 好氧	$K_h \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}+S_{O_2}} \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X+X_S/X_H} \cdot X_H$
2. 缺氧	$K_h \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2}+S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3}+S_{NO_3}} \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X+X_S/X_H} \cdot X_H$
3. 厌氧	$K_h \cdot \eta_{fe} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2}+S_{O_2}} \cdot \frac{K_{NO_3}}{K_{NO_3}+S_{NO_3}} \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X+X_S/X_H} \cdot X_H$
异养菌：X_H	
4. 生长，吸收 S_F	$\mu_H \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}+S_{O_2}} \cdot \frac{S_F}{K_F+S_F} \cdot \frac{S_F}{S_F+S_A} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4}+S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_P+S_{PO_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK}+S_{ALK}} \cdot X_H$
5. 生长，吸收 S_A	$\mu_H \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}+S_{O_2}} \cdot \frac{S_A}{K_A+S_A} \cdot \frac{S_A}{S_F+S_A} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4}+S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_P+S_{PO_4}} \cdot X_H$
6. 反硝化，S_F	$\mu_H \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2}+S_{O_2}} \cdot \frac{S_F}{K_F+S_F} \cdot \frac{S_F}{S_F+S_A} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4}+S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3}+S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_F+S_{PO_4}} \cdot X_H$
7. 反硝化，S_A	$\mu_H \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2}+S_{O_2}} \cdot \frac{S_A}{K_A+S_A} \cdot \frac{S_A}{S_F+S_A} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4}+S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3}+S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_F+S_{PO_4}} \cdot X_H$
8. 发酵	$q_{fe} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2}+S_{O_2}} \cdot \frac{K_{NO_3}}{K_{NO_3}+S_{NO_3}} \cdot \frac{S_F}{K_{fe}+S_F} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK}+S_{ALK}} \cdot X_H$
9. 菌溶	$b_H \cdot X_H$
聚磷菌（PAO）：X_{PAO}	
10. X_{PHA}储存	$q_{PHA} \cdot \frac{S_A}{K_A+S_A} \cdot \frac{X_{PP}/X_{PAO}}{K_{PP}+X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$

续表

过　　程	反应速率方程
	聚磷菌（PAO）：X_{PAO}
11. X_{PP}储存	$q_{PP}\cdot\frac{S_{O_2}}{K_{O_2}+S_{O_2}}\cdot\frac{S_{PO_4}}{K_{PS}+S_{PO_4}}\cdot\frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{K_{PHA}+X_{PHA}/X_{PAO}}\cdot\frac{K_{MAX}-X_{PP}/X_{PAO}}{K_{PP}+K_{MAX}-X_{PP}/X_{PAO}}\cdot X_{PAO}$
12. X_{PHA}好氧生长	$\mu_{PAO}\cdot\frac{S_{O_2}}{K_{O_2}+S_{O_2}}\cdot\frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4}+S_{NH_4}}\cdot\frac{S_{ALK}}{K_{ALK}+S_{ALK}}\cdot\frac{S_{PO_4}}{K_P+S_{PO_4}}\cdot\frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{K_{PHA}+X_{PHA}/X_{PAO}}\cdot X_{PAO}$
13. X_{PAO}菌溶	$b_{PAO}\cdot X_{PAO}\cdot S_{ALK}/(K_{ALK}+S_{ALK})$
14. X_{PP}菌溶	$b_{PP}\cdot X_{PP}\cdot S_{ALK}/(K_{ALK}+S_{ALK})$
15. X_{PHA}菌溶	$b_{PHA}\cdot X_{PAA}\cdot S_{ALK}/(K_{ALK}+S_{ALK})$
	自养硝化菌：X_{AUT}
16. 生长	$\mu_{AUT}\cdot\frac{S_{O_2}}{K_{O_2}+S_{O_2}}\cdot\frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4}+S_{NH_4}}\cdot\frac{S_{PO_4}}{K_P+S_{PO_4}}\cdot\frac{S_{ALK}}{K_{ALK}+S_{ALK}}\cdot X_{AUT}$
17. 菌溶	$b_{AUT}\cdot X_{AUT}$

1.2.3　相关方程

ASM2的相关反应速率方程可由基本反应速率方程及相应的化学计量系数（见表1.4及表1.5）获得。为简便起见，部分化学计量系数未给出具体值，而用“+”表示该组分浓度在该子过程内增加，用“-”表示该组分浓度在该子过程内减少。具体数值可根据子过程内的质量守恒原理进行推算，如用COD守恒计算S_{O_2}、S_F、S_{NO_3}、S_{N_2}的化学计量系数，用N守恒计算S_{NH_4}的化学计量系数，用P守恒计算S_{PO_4}的化学计量系数，用电荷守恒计算S_{ALK}的化学计量系数，用总固体守恒计算X_{TSS}的化学计量系数。

表 1.4　ASM2 可溶组分化学计量系数表

过　程	可溶组分化学计量系数								
	S_{O_2}	S_F	S_A	S_{NH_4}	S_{NO_3}	S_{PO_4}	S_I	S_{ALK}	S_{N_2}
1. X_S 好氧水解		+1		+		+		+	
2. X_S 缺氧水解		+1		+		+		+	
3. X_S 厌氧水解		+1		+		+		+	
异养菌 X_H									
4. 生长（S_F）	−	$-1/Y_H$		−		−		−	
5. 生长（S_A）	−		$-1/Y_H$	−		−		+	
6. 反硝化（S_F）		$-1/Y_H$		−	−	−		+	+
7. 反硝化（S_A）			$-1/Y_H$	−	−	−		+	+
8. 分解（发酵）		−1	+1	+		+		−	
9. 菌溶				+		+		+	
聚磷菌（PAO）X_{PAO}									
10. X_{PHA}储存			−1			$+Y_{PO_4}$		−	
11. X_{PP}储存	−					−1		+	
12. 好氧生长	−			−		−			
13. X_{PAO}菌溶				+		+		+	
硝化自养菌 X_{AUT}									
16. 生长	−			−		$1/Y_{PO}$	−		−
17. 菌溶				+			+		+

表 1.5　ASM2 颗粒组分化学计量系数表

过　程	颗粒组分化学计量系数							
	X_I	X_S	X_H	X_{PAO}	X_{PP}	X_{PHA}	X_{ALK}	X_{TS}
1. X_S 好氧水解		−1						−
2. X_S 缺氧水解		−1						−
3. X_S 厌氧水解		−1						−
异养菌 X_H								
4. 生长（S_F）			+1					+
5. 生长（S_A）			+1					+
6. 反硝化（S_F）			+1					+
7. 反硝化（S_A）			+1					+
8. 分解（发酵）								
9. 菌溶	f_I	$1-f_I$	−1					−

续表

过程	颗粒组分化学计量系数							
	X_I	X_S	X_H	X_{PAO}	X_{PP}	X_{PHA}	X_{ALK}	X_{TS}
聚磷菌（PAO）X_{PAO}								
10. X_{PHA}储存					$+Y_{PO_4}$	+1		
11. X_{PP}储存					+1	$-Y_{PHA}$		+
12. 好氧生长				+1		$-1/Y_{PAO}$		−
13. X_{PAO}菌溶	f_I	$1-f_I$		1				−
14. X_{PP}菌溶					−1			
15. X_{PHA}菌溶						−1		−
硝化自养菌 X_{AUT}								
16. 生长	−						+1	+
17. 菌溶	f_I	1 f_I					−1	−

1.2.4 子过程分析

1.2.4.1 缓慢降解基质 X_S 水解

该过程的意义在于使颗粒态有机物转变成可被微生物同化的基质。该过程一般发生在微生物的表面，因微生物能分泌水解酶，但也产生缓慢降解基质 X_S 本身。表 1.3 的子过程 1、2、3 的方程中的 $(X_S/X_H)/[K_X+(X_S/X_H)]$ 项即表示微生物表面的多少对 X_S 水解作用的影响。

X_S水解过程与水体含氧量有关，有好氧水解、缺氧水解与厌氧水解之分，因而有不同的水解速率方程，具体可见表 1.3 的过程 1、2、3 的速率方程。好氧时，$S_{O_2}>0$；缺氧时，$S_{O_2}\approx 0$，但 $S_{NO_3}>0$；厌氧时，$S_{O_2}\approx 0$，$S_{NO_3}\approx 0$。X_S水解的结果，是产生易降解基质 S_F，同时产生少量 S_I。

X_S 水解作用的结果是其含量下降，因而在表 1.5 的子过程 1、2、3 中的化学计量系数均为“−1”。在不同含氧量时，对于 S_F、S_{NH_4}、S_{PO_4}、S_{ALK}而言，化学计量系数均为正值，S_F的化学计量系数接近 1，而 S_{NH_4}、S_{PO_4}、S_{ALK}的化学计量系数在 0.01 左右。

在 ASM1 中包含颗粒有机氮的水解及有机氮的氨化，但在

ASM2 中未予列人。为模型简化起见，假定 X_S含氮量为同定数值（i_{NXS}），含磷量也为固定数值（i_{PXS}），同时假定可分解（发酵）的基质 S_F含氮量为固定数值（i_{NSF}），含磷量也为固定数值（i_{PSF}）。

1.2.4.2 异养菌的作用

活性污泥过程中异养菌在下列子过程中起作用：缓慢降解基质 X_S 的水解，可分解（发酵）有机基质 S_F 及分解产物 S_A的好氧降解，S_F及 S_A的缺氧氧化，硝态氮的还原（反硝化），S_F及 S_A的发酵分解。异养菌本身存在衰减及菌溶作用。

异养菌的好氧生长会消耗 S_F及 S_A（子过程 4，5），两个子过程具有相同的最大比生长速率 μ_M 和产率常数 Y_H。在子过程 4 及 5 的速率方程中，即使 S_F及 S_A的浓度很高，异养菌最大比生长速率的数值也不会大于 μ_M。这两个子过程消耗溶解氧 S_{O_2}、营养物 S_{NH_4}和 S_{PO_4}及少量碱度 S_{ALK}，产生悬浮固体 X_{TSS}。

异养菌的缺氧生长也会消耗 S_F及 S_A（子过程 6，7），与子过程 4、5 不同之处为子过程 6、7 以硝态氮 S_{NO_3}为电子受体，而不是溶解氧 S_{O_2}。硝态氮的化学计量系数是基于一个假定，即全部硝态氮 S_{NO_3}被还原成溶解氮 S_{N_2}。反硝化会产生碱度 S_{ALK}，碱度的化学计量系数可根据质量守恒原理获得。若存在溶解氧，反硝化过程会被抑制，则最大比生长速率的数值会下降，倍率系数为 η_{NO_3}。这说明并非在所有条件下异养菌 X_H 均能进行反硝化。

在厌氧条件下，可假定异养菌有发酵分解功能（子过程 8），可将易降解有机碳 S_F分解成可被微生物吸收的发酵产物 S_A，同时异养菌本身会有少量增长。发酵过程消耗碱度，该子过程碱度的化学计量系数也可根据质量守恒原理导出。

异养菌的所有衰减过程由菌溶表示（子过程 9），其速率与环境条件无关。

1.2.4.3 聚磷菌的作用

ASM2 模型中对聚磷菌的作用进行了简化，原因是所涉及的各反应的机理有些仍处在讨论之中。对聚磷菌 X_{PAO}作用的简化包括：

聚磷菌有累积聚磷酸盐 X_{PP}的功能，但无反硝化功能，其生长速率仅与细胞内聚合物 X_{PHA}有关。

聚磷菌 X_{PAO}可将聚磷酸盐 X_{PP}以 S_{PO_4}形式释放，所需能量来自 X_{PP}的水解，过程中 S_A以 X_{PHA}形式储存在聚磷菌细胞内（子过程 10)。由于影响 S_{PO_4}释放速率的因素较多，而聚磷菌吸收 S_A的速率相对较稳定，因此该过程的化学计量系数以 S_A及 X_{PHA}为基础。速率常数 q_{PHA}及化学计量系数 Y_{PO_4}需在独立测量 S_A的去除速率及 S_{PO_4}的释放速率后进行估算。

聚磷菌胞内物质呼吸（分解）时会产生能量，使正磷酸盐 S_{PO_4}转变成胞内聚磷酸盐 X_{PP}形式（子过程 11)。由于胞内聚磷酸盐 X_{PP}的累积，使易降解有机碳 S_A 被聚磷菌吸收，导致聚磷菌的生长。若聚磷菌内 X_{PP}含量过多，则 X_{PP}的累积会自动停止，因而在该子过程的简便反应方程中有 X_{PP}/X_{PAO}项，若 X_{PP}/X_{PAO}项大于最大许可值 K_{MAX}，则 X_{PP}的累积即告停止。

聚磷菌的生长假定仅消耗胞内聚合物 X_{PHA}（子过程 12)。因菌溶作用会使 X_{PP}持续释放磷，因而假定聚磷菌在生长时会以 S_{PO_4}作为营养物。聚磷菌的生长被模拟成一个好氧过程，但须注意尽管聚磷菌生长需消耗 S_A，但在实际的好氧生物除磷过程中 S_A的浓度会很低，这使 ASM2 模型有一定误差。

聚磷菌的菌溶会影响聚磷菌本身 X_{PAO}（子过程 13)、聚磷酸盐 X_{PP}（子过程 14）及聚磷菌胞内聚合物 X_{PHA}（子过程 15）的含量。尽管 X_{PP}与 X_{PHA}是聚磷菌内储存的物质，但 ASM2 将其处理成独立的组分，经历独立的衰减过程，反应均为一级速率方程。有实验证明 X_{PP}的衰减速率快于 X_{PAO}与 X_{PHA}的衰减速率，因而在 X_{PP}的衰减速率方程中增加 b_{PP}项。X_{PP}、X_{PAO}与 X_{PHA}3 组分的衰减产物与异养菌菌溶产物类似，但胞内物质转变成 S_{PO_4}及 S_A。

1.2.4.4 硝化作用

ASM2 将硝化作用处理成一步过程，即由 S_{NH_4}转变成 S_{NO_3}，

不考虑中间产物亚硝酸盐的生成与转化。硝化菌的生长（子过程16）及菌溶（子过程17）是该作用的两个基本反应速率方程，与ASM1类似，不同之处为硝化菌生长包含对磷的吸收。

1.2.4.5 可选作用

ASM2包含两个可选组分与可选子过程，以包括可能存在的沉淀除磷作用。沉淀剂为 X_{MeOH} [组分18，如 $Fe(OH)_3$]，与 S_{PO_4} 作用产生金属磷酸盐沉淀 X_{MeP}（组分19，如 $FePO_4$），包括金属磷酸盐沉淀的产生（子过程18）与再溶解（子过程19）。

1.3 活性污泥过程模型No.3（ASM3）

1999年ASM3问世。该模型针对ASM1中的问题做了改进，主要模拟除碳、脱氮等过程的动态性质，不包括除磷。

1.3.1 ASM1的缺点

ASM1的缺点包括：

（1）铵氮计算可能出现负值，模型中对异养菌含氮与碱度无限制性方程。

（2）易降解有机氮与颗粒有机氮难以区分。

（3）有机氮的氨化速率难以确定。

（4）进水中的惰性有机碳与微生物衰减产生的惰性有机碳难以区分。

（5）缓慢降解有机碳的水解作用对异养菌的氧耗及反硝化有重要作用，但水解过程的动力学参数难以确定。

（6）菌溶作用与水解及微生物生长一起来描述微生物的内源呼吸，使动力学方程难以建立。

（7）若易降解有机碳浓度较高，则在好氧或厌氧条件下活性污泥中会出现多羟基链烷酸酯与糖原，该过程未予包括。

（8）硝化菌在好氧或缺氧条件下衰减速率不同，ASM1未予考虑；污泥停留时间较高或缺氧反应器体积较大时，计算最大硝化速率有误差。

（9）不能直接计算MLSS浓度。

1.3.2 系统分割

ASM3 将活性污泥过程分解成 13 个组分、9 个子过程。

1.3.2.1 组分

可溶组分：

(1) 溶解氧 S_O，可直接测量，存在气液平衡。

(2) 惰性有机碳 S_I，部分来自进水，部分为缓慢降解颗粒有机碳水解产物。

(3) 易降解有机碳 S_S，可直接被异养菌生物降解，一旦进入微生物内即以 X_{STO}形式储存；废水经 0.45μm 滤膜过滤后的总可溶 COD 数值约为 $S_I + S_S$。

(4) 铵氮与氨氮 S_{NH}，在电荷平衡计算时 S_{NH} 均以铵氮 (NH_4^+-N) 计。

(5) 溶解氮 S_{N_2}，为反硝化的惟一产物，存在气液平衡，可用于处理二沉池的 N_2 过饱和问题，进水中的 N_2 及气液平衡暂不进入模型计算。

(6) 硝态及亚硝态氮 S_{NO}，在利用 COD 平衡计算有关组分的化学计量系数时 S_{NO}仅表示硝态氮 (NO_3^--N)。

(7) 碱度 S_{ALK}，表示为 HCO_3^- 含量，可用于近似计算电荷平衡。

颗粒组分：

(8) 颗粒惰性有机碳 X_I，不可降解，可絮凝进入活性污泥，存在于进水中，或由微生物衰减产生。

(9) 缓慢降解有机碳 X_S，可被 0.45μm 滤膜过滤截留的部分；高分子量，或胶态、颗粒态；只有在微生物作用下经外部水解才可产生降解，水解产物是 S_S 及 S_I。

(10) 异养菌 X_H，代表一个微生物群体，可好氧生长，也可缺氧生长（反硝化），生长中可利用各种可降解基质；在 X_S 水解中起作用；细胞内可形成多羟基链烷酸酯及糖原。

(11) 异养菌胞内聚合物 X_{STO}，包括多羟基链烷酸酯 (PHA)、糖原等；其发生仅与 X_H有关，但浓度不包括在 X_H之内；X_{STO}值与 PHA 或糖原的测定值不同，性质上为 ASM3 内的用于计算的组

分，不能实际测量；在化学计量系数上须服从 COD 守恒，其化学式为 $(C_4H_6O_2)_n$。

（12）硝化菌 X_A，可将 S_{NH}氧化成 S_{NO}。

（13）总悬浮固体 X_{TS}，包括进水中的 TSS 及投加化学药品后产生的沉淀的 TSS。

1.3.2.2　子过程

（1）X_S 水解。

（2）易降解基质好氧储存：易降解基质 S_S 以胞内聚合物 X_{STO} 形式进入细胞，过程的能量来自 ATP，而 ATP 由细胞好氧呼吸获得；所有基质须先转变成 X_{STO}，然后才可被微生物同化。

（3）易降解基质缺氧储存：过程与（2）类似，但所需能量来自反硝化而不是好氧呼吸。

（4）异养菌好氧生长：生长用基质均为 X_{STO}。

（5）异养菌缺氧生长：过程与（4）类似，但所需能量来自反硝化而不是好氧呼吸。

（6）好氧内源呼吸：包括微生物的衰减、维持、内源呼吸、菌溶、捕食、游动、死亡等。

（7）缺氧内源呼吸：与好氧内源呼吸类似，但速率较低。

（8）胞内聚合物好氧呼吸：可与内源呼吸类比，使胞内聚合物与微生物同步衰减。

（9）胞内聚合物缺氧呼吸：可与好氧过程类比，但条件为反硝化。

1.3.3　基本速率方程

ASM3 内组分的基本反应速率方程可见表 1.6，表内动力学参数的含义与数值可见表 1.7。

表 1.6　ASM3 基本反应速率方程

过　　程	基本速率方程
1. 缓慢降解基质水解	$k_H \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \cdot X_H$

续表

过　　程	基本速率方程
异养菌反硝化	
2. COD好氧储存	$k_{STO} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H$
3. COD缺氧储存	$k_{STO} \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H$
4. 好氧生长	$\mu_H \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{HCO}}{K_{HCO} + S_{HCO}} \cdot \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \cdot X_H$
5. 缺氧生长（反硝化）	$\mu_H \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{HCO}}{K_{HCO} + S_{HCO}} \cdot \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \cdot X_H$
6. 好氧内源呼吸	$b_{H,O_2} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_H$
7. 缺氧内源呼吸	$b_{H,NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot X_H$
8. X_{STO}好氧呼吸	$b_{STO,O_2} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_{STO}$　（$b_{STO,O_2} \geqslant b_{H,O_2}$）
9. X_{STO}缺氧呼吸	$b_{STO,NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot X_{STO}$　（$b_{STO,NO} \geqslant b_{H,NO}$）
自养菌硝化	
10. 硝化	$\mu_A \cdot \frac{S_O}{K_{A,O} + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{A,NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{HCO}}{K_{A,HCO} + S_{HCO}} \cdot X_A$
11. 好氧内源呼吸	$b_{A,O_2} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_A$
12. 缺氧内源呼吸	$b_{A,NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot X_A$

表 1.7　ASM3 动力学参数的含义与数值

符　号	含　　义	数值(10℃)	数值(20℃)	单　　位
k_H	水解速率常数	2	3	$gX_S/(gX_H \cdot d)$
K_X	水解饱和常数	1	1	gX_S/gX_H
异养菌 X_H 反硝化				
K_{STO}	储存速率常数	2.5	5	$gS_S/(gX_H \cdot d)$
η_{NO}	缺氧还原因子	0.6	0.6	—
K_O	S_O 饱和常数	0.2	0.2	gO_2/m^3
K_{NO}	S_{NO}饱和常数	0.5	0.5	$gNO_3^- \text{-} N/m^3$
K_S	S_S 饱和常数	2	2	$gCOD/m^3$
K_{STO}	X_{STO}饱和常数	1	1	gX_{STO}/m^3
μ_H	异养菌最大比生长速率	1	2	d^{-1}
K_{NH}	S_{NH}饱和常数	0.01	0.01	gN/m^3
K_{HCO}	异养菌 HCO_3^- 饱和常数	0.1	0.1	$molHCO_3^-/m^3$
b_{H,O_2}	X_H 好氧内源呼吸速率	0.1	0.2	d^{-1}
$b_{H,NO}$	X_H 缺氧内源呼吸速率	0.05	0.1	d^{-1}
b_{STO,O_2}	X_{STO}好氧内源呼吸速率	0.1	0.2	d^{-1}
$b_{H,NO}$	X_{STO}缺氧内源呼吸速率	0.05	0.1	d^{-1}
自养菌 X_A 硝化				
μ_A	自养菌最大比生长速率	0.35	1.0	d^{-1}
$K_{A,NH}$	X_A 中铵氮饱和常数	1	1	gN/m^3
$K_{A,O}$	X_A 氧饱和常数	0.5	0.5	gO_2/m^3
$K_{A,HCO}$	自养菌 HCO_3^- 饱和常数	0.5	0.5	$molHCO_3^-/m^3$
b_{A,O_2}	X_A 好氧内源呼吸速率	0.05	0.15	d^{-1}
$b_{A,NO}$	X_A 缺氧内源呼吸速率	0.02	0.05	d^{-1}

1.3.4　相关速率方程

ASM3 内组分的相关速率方程为该组分所在子过程的基本方程与该组分的化学计量系数的乘积。表 1.8 为 ASM3 化学计量系数及单位转换一览表，各化学计量系数的含义与数值可见表 1.9。数值 x_j、y_j、z_j 及 t_j 可分别根据 COD 守恒、N 守恒、电荷守恒或物质组成计算获得。

表 1.8 ASM3 化学计量系数及单位转换

过程 j	组分 i												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	S_O	S_I	S_S	S_{NH}	S_{N_2}	S_{NO}	S_{HCO}	X_I	X_S	X_H	X_{STO}	X_A	X_{TS}
	(O_2)	(COD)	(COD)	(N)	(N)	(N)	(Mole)	(COD)	(COD)	(COD)	(COD)	(COD)	(TSS)
1. 缓慢降解基质水解		f_{SI}	x_1	y_1			z_1		−1				$-i_{XS}$
异养菌反硝化													
2. COD 好氧储存	x_2		−1	y_2			z_2				Y_{STO,O_2}		t_2
3. COD 缺氧储存			−1	y_3	$-x_3$	x_3	z_3				$Y_{STO,NO}$		t_3
4. 好氧生长	x_4			y_4			z_4			1	$-1/Y_{H,O_2}$		t_4
5. 缺氧生长（反硝化）				y_4	$-x_5$	x_5	z_5			1	$-1/Y_{H,NO}$		t_5
6. 好氧内源呼吸	x_6			y_6			z_6	f_I		−1			t_6
7. 缺氧内源呼吸				y_7	$-x_7$	x_7	z_7	f_I		−1			t_7
8. X_{STO}好氧呼吸	x_8										−1		t_8
9. X_{STO}缺氧呼吸					$-x_9$	x_9	z_9				−1		t_9
自养菌硝化													
10. 硝化	x_{10}			y_{10}		$1/Y_A$	z_{10}					1	t_{10}
11. 好氧内源呼吸	x_{11}			y_{11}			z_{11}	f_I				−1	t_{11}
12. 缺氧内源呼吸				y_{12}	x_{12}	x_{12}	z_{12}	f_I				−1	t_{12}
系数转换表 $t_{k,i}$													
守恒量 k	数值												
1. COD/gCOD	1	1	1		−1.71	4.57		1	1	1	1	1	
2. Nitrogen/gN		i_{NSI}	i_{NSS}	1	1	1		i_{SXI}	i_{NXS}	i_{NBM}		i_{NBM}	
3. 离子电荷 mol+				1/14		1/14	−1						
实测量 k	数值												
4. TSS/gTSS								i_{TSXI}	i_{TSXS}	i_{TSBM}	0.60	i_{TSBM}	

表 1.9 ASM3 中各化学计量系数的含义与数值

符号	含义	数值	单位
f_{SI}	X_S 水解中 S_I 产生	0	gS_I/gX_S
Y_{STO,O_2}	S_S 好氧转变成胞内储存物产率	0.85	gX_{STO}/gS_S
$Y_{STO,NO}$	S_S 缺氧转变成胞内储存物产率	0.80	gX_{STO}/gS_S
Y_{H,O_2}	异养菌好氧产率	0.63	gX_H/gX_{STO}
$Y_{H,NO}$	异养菌缺氧产率	0.54	gX_H/gX_{STO}
Y_A	硝态氮对自养菌产率	0.24	gX_A/gS_{NO}

续表

符　号	含　　义	数　值	单　　位
i_{NSI}	S_I 含氮量	0.01	gN/gS_I
i_{NSS}	S_S 含氮量	0.03	gN/gS_S
i_{NXI}	X_I 含氮量	0.02	gN/gX_I
i_{NXS}	X_S 含氮量	0.04	gN/gX_S
i_{NBM}	X_H，X_A 含氮量	0.07	$gN/gX_{H(A)}$
i_{TSXI}	X_I 中 TSS/COD 值	0.75	gTS/gX_I
i_{TSXS}	X_S 中 TSS/COD 值	0.75	gTS/gX_S
i_{TSBM}	X_H，X_A 中 TSS/COD 值	0.90	$gTS/gX_{H(A)}$
i_{TSSTO}	X_{STO}中 TSS/COD 值（基于 PHB）	0.60	gTS/gX_{STO}

综上所述，ASM1、ASM2 及 ASM3 的出现是活性污泥过程模型化工作的重要里程碑，反映了对活性污泥过程认识的不断深化。可以看出，这些工作均体现了“由分析到综合”的思路，即将整体分割成部分，了解每一部分的作用原理，然后利用质量守恒、反应动力学及经验公式建立各部分的微分方程，并形成微分方程组，再利用数值积分对方程组求解，以获得能满足所有方程的各变量的一组解。同时也可看出，在活性污泥过程的“分析”与“综合”方面，认识均仍有待深化。例如，对活性污泥过程所涉及的组分与子过程须加深了解，可利用最新的微生物学理论与实验方法对微生物的生长、衰减等过程进行深入分析，以了解过程内各变量间的关系。又如，对数值积分的求解过程需进一步研究，以获得符合实际情况的收敛值。

1.4　模型的理论基础

活性污泥过程模型 ASM1、ASM2 和 ASM3 在微生物作用的机理方面有所不同。ASM1 与 ASM2 主要基于微生物的死亡-再生及维持理论，而 ASM3 主要基于微生物的内源呼吸及维持理论。

活性污泥过程的死亡-再生理论认为，微生物衰减时会产生二次基质，这些二次基质可供微生物生长使用。维持理论认为，微生物维持增殖的原因是微生物直接消耗细胞外或细胞内的基质。内源

呼吸理论认为，在无外在基质供给下细胞维持增殖的能量，来自微生物细胞内的基质被氧或硝态氮氧化。表 1.10 为 ASM1，ASM2，ASM3 3 种活性污泥过程模型的理论基础及发展历程一览表。

表 1.10　活性污泥过程模型的理论基础及发展历程

理　论	时间	研究人	内　　容	模　　型
基础	1898	Ducleaux	微生物生长、维持与基质有关	
	1950	Monod	基质消耗与微生物生长的关系	Monod 方程
死亡-再生及维持	1959	Kounntz & Forney	提出死亡-再生理论，认为微生物增殖的过程是微生物先衰减，然后细胞的衰减产物又用于微生物的生长	
	1960	McKinney		
	1962	Washington & Symons		
	1980	Dold et al.	接受死亡-再生理论，不排除维持与内源呼吸理论	Dold 方程
	1987	Henze et al.	建立活性污泥过程模型	ASM1
	1995	Henze et al.	建立活性污泥过程模型	ASM2
内源呼吸及维持	1953	Porges	发现微生物在无基质存在时仍耗氧，提出内源呼吸理论	
	1958	Herbert	提出微生物生长与内源呼吸表达式	Herbert-Pirt 方程
	1962	Daws & Ribbons	提出无外在基质时微生物内源呼吸实质是胞内存储物如糖原及多羟基链烷酸酯（PHA）	
	1965	Pirt	完善维持理论	
	1974	Grady & Roper	提出微生物衰减包含死亡与菌溶两个过程，可同时发生，也可前后发生	
	1999	Gujar et al.	建立活性污泥过程模型	ASM3

由 ASM1、ASM2 及 ASM3 可知，废水处理过程的模型化工作近 20 年来发生了很大变化，模型化的对象由个别组分发展到具有交互作用的群体组分，过程的模型由单个方程发展为多个方程或方程组，模型的形式由代数方程发展为微分方程或偏微分方程，过程

内变量与时间的关系由稳态发展到动态，模型内参数与空间的关系由集总型发展到分布型，模型求解的方法由解析法发展到数值法，求解的工具由计算器发展到计算机编程。因此，可以使用一个新的术语即“废水处理计量学”来表示废水处理模型化的这种进展。若表示废水处理过程内个别组分间的数量关系，可使用传统的“数学模型或模式”的术语；而在处理多个组分的群体效应时，可使用“废水处理计量学”的术语。

2 废水流量及组成

2.1 废水的流量

废水的流量-·般不稳定。在设计废水处理设施前，应仔细调查废水的流量及其变化。设计前须对废水流量进行实地测量。如果不能进行实地测量，则需通过估算来得到流量数据。

2.1.1 表示方法

废水流量变化情况可通过时间-流量曲线来表示。图 2.1 是某城市污水处理设施废水进水流量的日变化曲线。该废水流量为生活污水、工业废水、公共设施废水、地下水和渗滤水的总和，没有显示某一类废水的单独流量。在对废水流量变化作预测时，须对曲线和曲线与时间轴所包含的面积进行分析，以了解每一类废水的流量对废水总流量的贡献，分析方法可见 2.1.2 和 2.1.5 节。

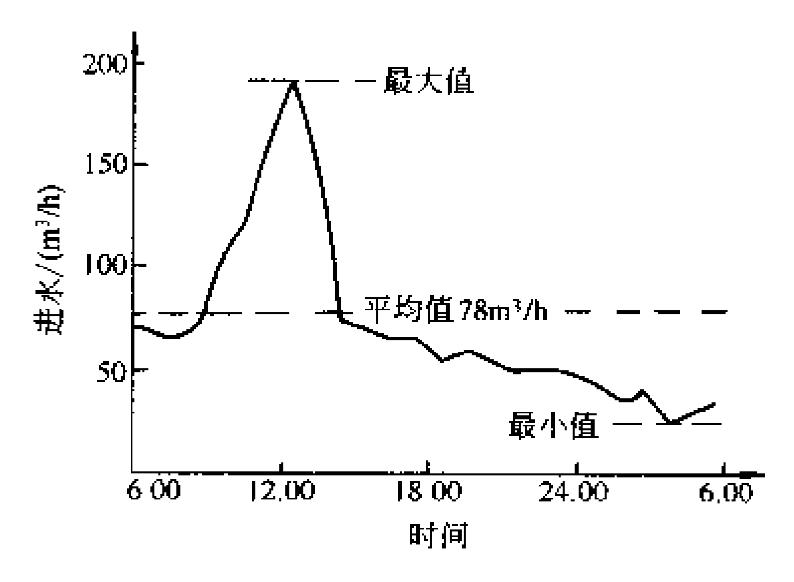


图 2.1 某城市污水处理设施废水进水流量日变化曲线

（最大值为平均值的 244%，最小值为平均值的 32%）

按图 2.1 所示的曲线可以确定·天内的最大时流量（190m³/h）

和平均时流量($78m^3/h$)。根据废水的不同日流量数据可以得到设计所需的两个重要参数，即：① $Q_{h,max}$，日平均最大时流量(m^3/h)，可以根据一些最大时流量的值计算而得；② $Q_{h,av}$，多日平均时流量(m^3/h)。日平均最大时流量 $Q_{h,max}$用于设计污水管道口径或水池体积，平均时流量 $Q_{h,av}$或平均日流量 $Q_{d,av}$用于计算废水处理设施的运行费用。

2.1.2 统计分析

对数年或数月如图 2.1 所示的曲线进行统计分析，可以得到废水流量变化的数据。废水的日流量、日最大时流量、日最大秒流量等数据在 1 个月或 1 年内的变化一般呈正态分布或对数正态分布。废水流量的数据不会保持恒定，而是会随时间呈现一定变化，但若变化过大则可能是测量误差，此时需对数据进行处理。

流量分布图可用于表示废水流量的变化，如图 2.2 所示。在流量测量期间，60％的天数的流量在 $30400m^3/d$ 以下，取作平均负荷，而 85％的天数的流量在 $42500m^3/d$ 以下，取作最大负荷。

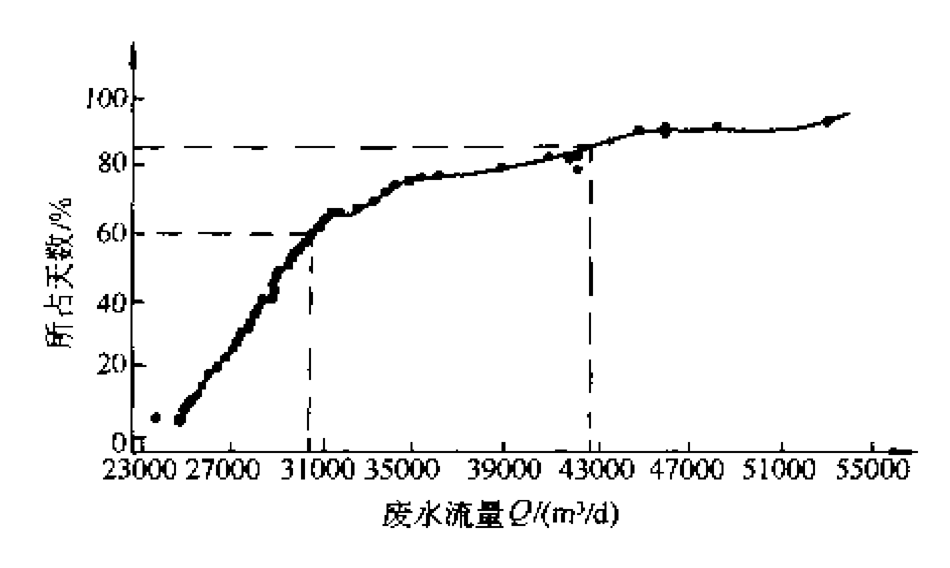


图 2.2 表示日废水流量变化的流量分布图

将测量到的废水流量按时间排列，可发现其变化规律，如流量随时间的跳跃、升降或周期性变化。图 2.3 为某污水处理厂废水进水流量变化。可以看出，当降雨量大于 4mm/d 时进水流量就会明显下降，同时周六和周日废水进水流量明显减少。

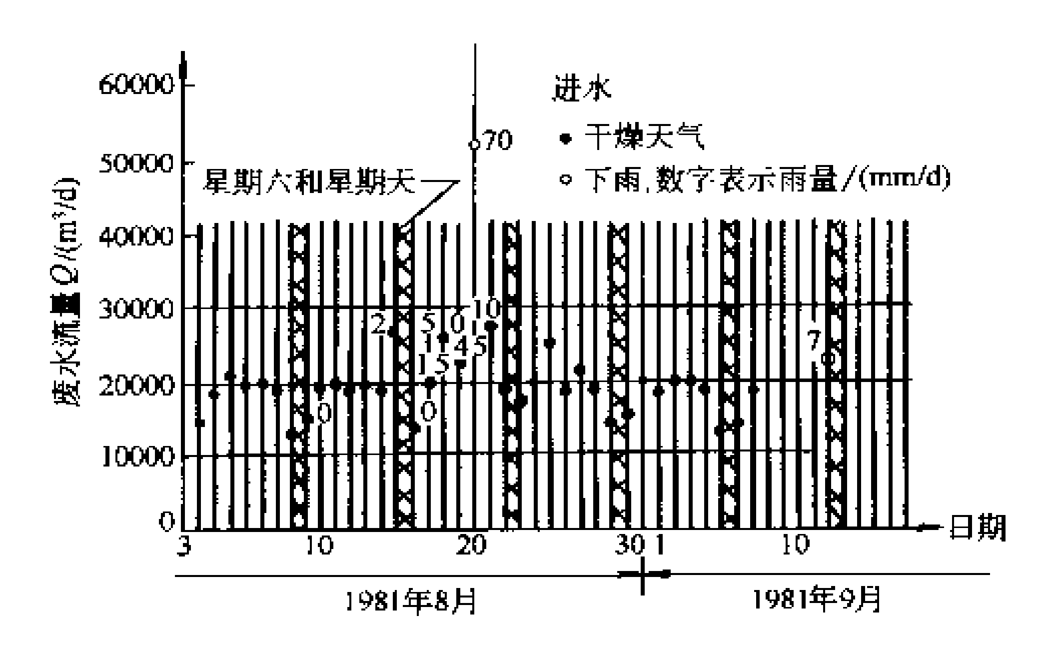


图 2.3 某污水处理厂废水进水流量变化

将废水的流量分布数据标绘在对数坐标纸上，可以发现数据是正态分布还是对数正态分布。将数据绘制在半对数坐标纸（x 轴为直角坐标系，y 轴为对数系）上，若数据为正态分布则可得一条直线；将数据绘制在全对数坐标纸（x 轴、y 轴均为对数系）上，若数据为对数分布也可得一条直线。通过绘图，可以找到流量的平均值和变化范围。在对数正态分布中，流量的平均值与 50% 天数所对应的流量值不一定相同，须按表 2.1 中的公式进行计算。

表 2.1 在坐标纸上确定废水流量平均值和变化范围

项　目	正态分布（在半对数坐标纸上为一直线）	对数正态分布（在对数坐标纸上为一直线）
平均值	$\overline{X}=f(50\%)$	$\lg\overline{X}=\lg f(50\%)+1.1513s^2$
范围	$s=f(84\%)-f(50\%)$或 $s=f(50\%)-f(16\%)$	$s=\lg f(84\%)-\lg f(50\%)$或 $s=\lg f(50\%)-\lg f(16\%)$

注：f 表示流量分布图，$f(50\%)$表示 50% 天数的流量所低于的数值。

图 2.4 是某废水处理厂的进水流量与天数百分率之间的关系，在全对数坐标纸上绘制。可以看出，平均最大时流量 $Q_{h,max}$或日流量呈对数正态分布，而最大秒流量不存在对数正态分布关系。

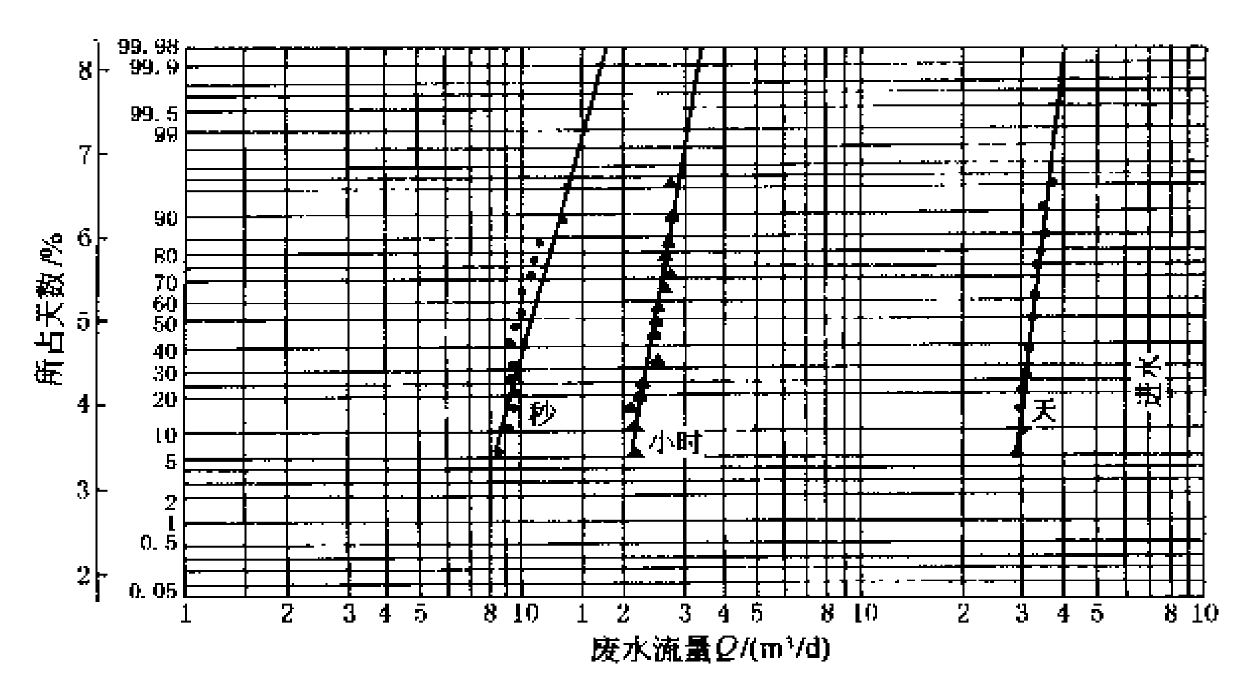


图 2.4　某废水处理厂的进水流量与天数百分率之间的关系

从图中可得（99.73%的水平）　最大日流量 $3800m^3/d$

最大时流量 $320m^3/h$　最大秒流量 170L/s

图 2.5 表示某废水处理厂在干燥季节若干天内废水进水流量分布情况。数据点在半对数坐标纸上呈线性，因此可以认为它是正态

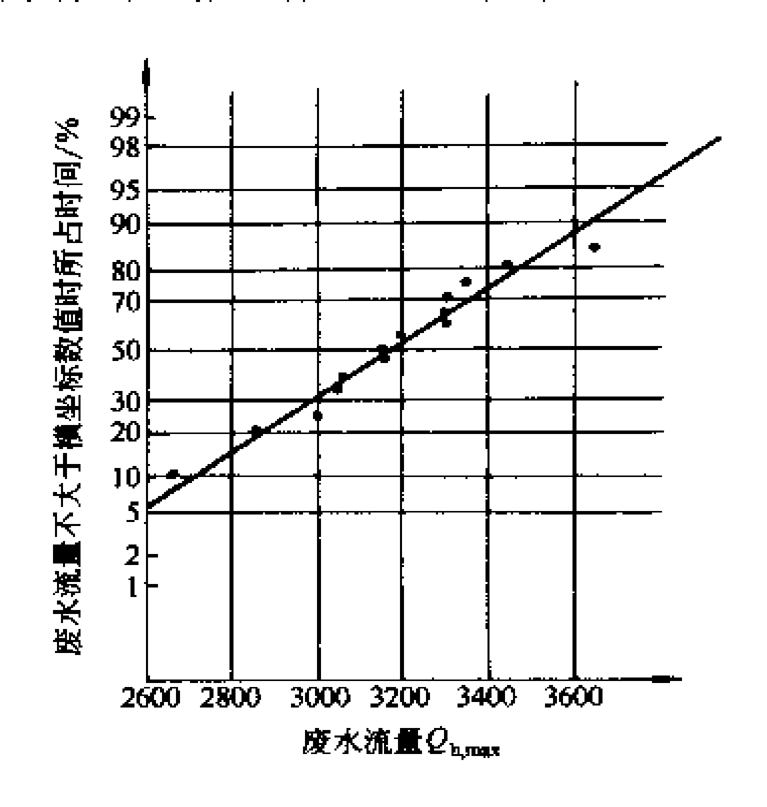


图 2.5　某废水处理厂废水进水流量分布情况

分布的。平均最大时流量 $Q_{h,max}$可由纵坐标 50％所对应的值而得：$Q_{h,max}=3175m^3/h$。

例 2.1 试根据表 2.1 及图 2.5 确定某废水处理厂干燥季节平均最大时流量的散度值。若平均最大时流量低于 $3650m^3/h$ 为干燥季节，问干燥季节天数占全年天数的百分率是多少？

解：由表 2.1 可知，散度值 $s=f(84\%)-f(50\%)=3525-3175=350\ (m^3/h)$

由图 2.5 可知，若平均最大时流量低于 $3650m^3/h$ 为干燥季节，则干燥季节天数所占全年总天数的百分率是 90％。

2.1.3 估算

如果测量废水流量有困难，则需进行流量估算。废水一般可分成生活污水、工业和公共设施废水以及地表渗滤水等。

生活污水流量估算可根据图 2.6 进行，依据主要是人口数及年污水量 $Q_{y,pers}$。一些国家的 $Q_{y,pers}$数值可见表 2.2。

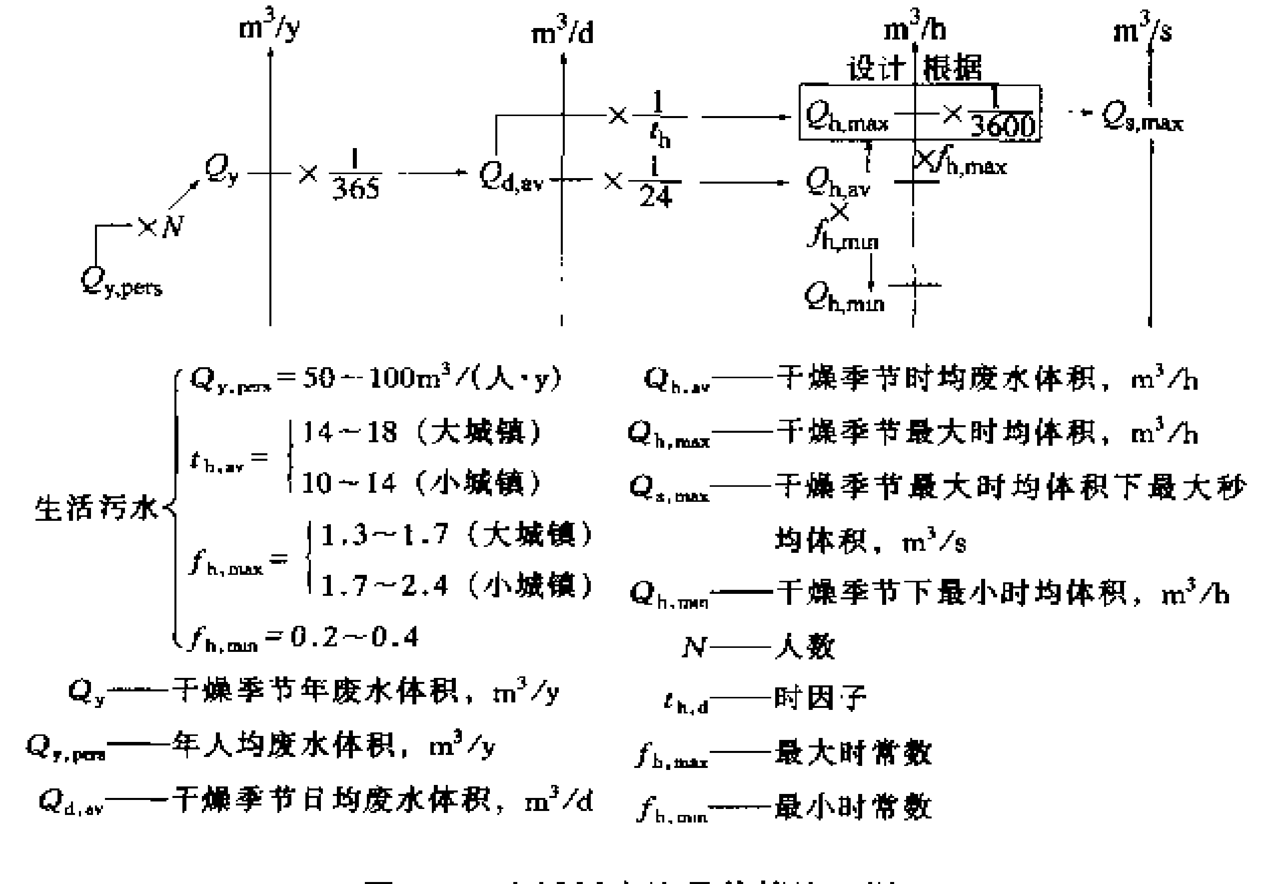


图 2.6 生活污水流量估算流程图

例 2.2 计算希腊某城镇生活污水的流量，不考虑渗滤水体积。已知该城镇人口数为 120000。

解：从表 2.2 可得，希腊的人均年废水产生量为 $60m^3$。

$$Q_y = Q_{y,pers} \cdot N = 60m^3/(人 \cdot y) \times 120000 人 = 7.2 \times 10^6 m^3/y$$

$$Q_{d,av} = Q_y/365 = 7.2 \times 10^6 m^3/y \div 365d/y = 19700m^3/d$$

若时因子 $t_{h,d}$ 为 15h/d（见图 2.6），则：

$$Q_{h,max} = Q_{d,av}/t_{h,d} = 19700m^3/d \div 15h/d = 1315m^3/h$$

表 2.2 人均生活污水产生量

国　家	年份	污水产生量（渗滤水除外）/[m^3/(人·y)]	污水产生量（包括渗滤水）/[m^3/(人·y)]
阿尔巴尼亚	1977		60
阿尔及利亚	1977	40	
澳大利亚	1981		90
奥地利	1969	50	
比利时	1969	30	
巴西	1975		90
丹麦	1982	55	
埃及	1977	55	
芬兰	1973		210
法国	1975		75
法国	1976	35	
希腊	1975	60	
意大利	1970	85	
	1972	80	
挪威	1978	55	
瑞士	1969	100	
	1976	95	
西班牙	1969	50	
	1977	90	
瑞典	1970	85	
	1976	75	
	1978	85	
叙利亚	1977	35	
荷兰	1970	35	
	1976	50	
突尼斯	1977	30	
土耳其	1977	50	
英国	1969	60	
	1976		70
美国	1977	140	
前联邦德国	1970	40	
	1976	55	

表 2.3　工业产品的废水比产率及浓度（1kgBOD$_7$ 相当于 0.85kgBOD$_5$）

工　　业	耗 水 量	比产品废水产率	比污染物产率	废水浓度	说　　明
牛奶业					
牛奶	0.7～2.0m^3/t	0.7～1.7m^3/t	0.4～1.8kgBOD$_7$/t	500～1500gBOD$_7$/t	t = 吨奶
奶酪	0.7～3.0m^3/t	0.7～2.0m^3/t	0.7～2.0kgBOD$_7$/t	1000～2000gBOD$_7$/t	废水 pH 值可变
奶制品	0.7～2.5m^3/t	0.7～2.0m^3/t	0.7～2.0kgBOD$_7$/t	1000～2000gBOD$_7$/t	
屠宰场					
屠宰，屠宰＋肉类加工		3～8m^3/tp	7～16kgBOD$_7$/tp	500～2000gBOD$_7$/tp	tp = 吨产品
				10～20gTot-P/tp	废水气味强，杂毛多，含消毒
屠宰＋肉类加工		3～12m^3/tp	10～25kgBOD$_7$/tp	500～2000gBOD$_7$/tp	剂，水量大
肉类加工		1～15m^3/tp	6～15kgBOD$_7$/tp	500～1000gBOD$_7$/tp	
啤酒业					
啤酒＋软饮料	3～7m^3/m^3	3～7m^3/m^3	4～15kgBOD$_7$/m^3	1000～3000gBOD$_7$/m^3	m^3 = 产品体积
					废水 pH 值高
罐头业					
土豆（干片）	2～4m^3/t		3～6kgBOD$_7$/t	1000～2000gBOD$_7$/m^3	t = 吨原材料
土豆（湿片）	4～8m^3/t		5～15kgBOD$_7$/t	2000～3000gBOD$_7$/m^3	有漂浮物
甜菜根	5～10m^3/t		20～40kgBOD$_7$/t	3000～5000gBOD$_7$/m^3	
胡萝卜	5～10m^3/t		5～15kgBOD$_7$/t	800～1500gBOD$_7$/m^3	
豌豆	15～30m^3/t		15～30kgBOD$_7$/t	1000～2000gBOD$_7$/m^3	
蔬菜	20～30m^3/tf				tf = 吨产品
鱼	8～15m^3/t	4～8m^3/t	10～50kgBOD$_7$/t	5000～10000gBOD$_7$/m^3	t = 吨原材料

续表

工业	耗水量	比产品废水产率	比污染物产率	废水浓度	说明
纺织业					
全行业	100～250m^3/t	100～250m^3/t		100～1000gBOD_7/m^3	t＝吨原材料
棉		100～250m^3/t	50～100kgBOD_7/t	200～600gBOD_7/m^3	废水温度高，极端 pH 值，含
羊毛		50～100m^3/t	70～120kgBOD_7/t	500～1500gBOD_7/m^3	氯气、硫化氢、危险化学品(皮
合成纤维		150～250m^3/t	15～30kgBOD_7/t	100～300gBOD_7/m^3	肤过敏)
制革业					
各种制品	20～70m^3/t	20～70m^3/t	30～100kgBOD_7/t	1000～2000gBOD_7/m^3	t＝吨原材料
生皮	20～40m^3/t	20～40m^3/t	1～4kgCr/t	30～70gCr/m^3	含铬，pH 值变化大，含污泥、杂毛
毛皮	60～80m^3/t	60～80m^3/t	0～100kgS^2/t	0～100gS^2/m^3	
			10～20kgTot-N/t	200～400gTot-N/m^3	
洗衣业					
湿洗	20～60m^3/t	20～60m^3/t	20～40kgBOD_7/t	300～800gBOD_7/m^3	t－洗衣量
			10～20kgTot-P/t	10～50gTot-P/m^3	使用对流湿洗可节水 70%，但污染物量不变
电镀业	20～200L/m^2	20～200L/m^2	3～30ghm/m^2		m^2＝m^2 表面积，hm＝重金属
		＜1m^3/h*	2～20gCN/m^2	150ghm/m^3	50%的电镀业工厂废水流量小于 1m^3/h
		max.10m^3/h		100gCN/m^3	含溶剂、氰化物、重金属、极端 pH 值
				1～10ghm/m^3	
				0.1～0.5gCN/m^3	

续表

工业	耗水量	比产品废水产率	比污染物产率	废水浓度	说明
电子线路业	0.5～1.5m^3/m^2	0.5～1.5m^3/m^2	100～200gCu/m^2 0～5gSn/m^2 0～5gPb/m^2	100～200gCu/m^3 0～5gSn/m^3 0～5gPb/m^3	m^2 = m^2 镀层
照相业	0.5～1.5m^3/m^2	0.5～1.5m^3/m^2	200～400gBOD_7/m^2	400～700gBOD_7/m^3 50～100gEDTA/m^3	m^2 = m^2 胶片 污染物变化大，对皮肤有毒害作用
印刷业	30～40m^3/d	30～40m^3/d	7kgZn/d 0.04kgAg/d 0.03kgCr/d 0.01kgCd/d	170～230gZn/m^3 1.0～1.3gAg/m^3 0.8～1.0gCr/m^3 0.2～0.3gCd/m^3	印刷机平均耗水量为30～40t/d 含溶剂、酸
修车洗车业 轿车 货车	400L/Lt 200L/Ht 1200L/Ht				Lt = t 低压水 Ht = t 高压水 含溶剂

工业废水的体积可以按照图 2.7 的流程进行计算，方法同样基于废水的年产生量，数值为单位产品的废水量与年产品数的乘积。例如，对于啤酒废水，每百升(hL)啤酒产生废水 $0.6m^3$，啤酒年产量为 10^6hL，则废水年产量为 $0.6\times10^6m^3/y$。表 2.3 为一些工业产品的废水产生量，表 2.4 为公共设施等产生的废水量。

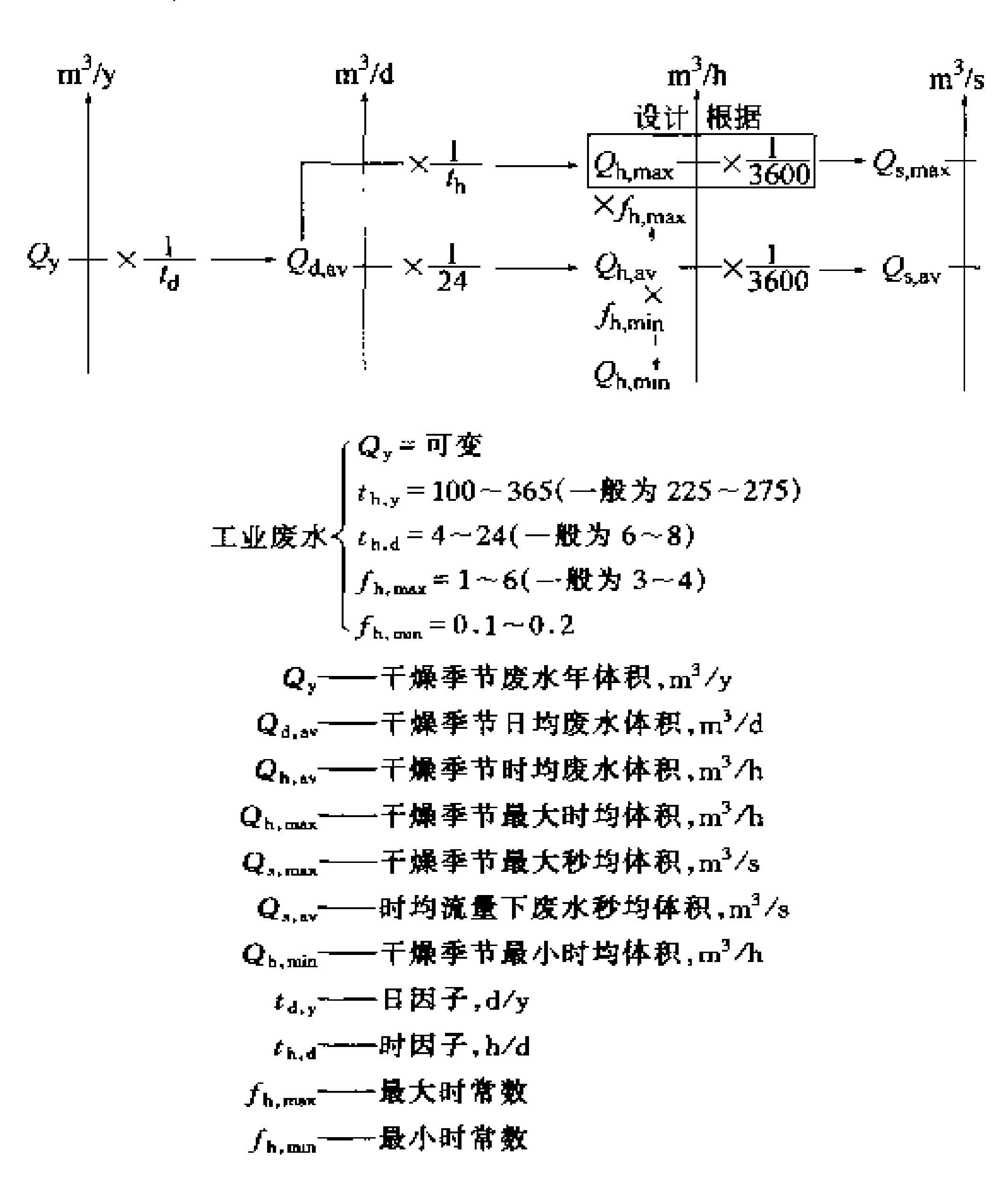


图 2.7 工业废水流量估算流程图

例 2.3 试计算年洗衣量为12000t 洗衣房废水的最大时流量(每年工作 45 周，每周工作 5 天，每天工作 14 小时)。

解：从表 2.3 可得，洗衣房的废水产量为 $20\sim60m^3/t$，取 $50m^3/t$，则：

年流量 $Q_y = 12000t/y \times 50m^3/t = 600000m^3/y$

日均流量 $Q_{d,av} = Q_y / t_{d,y} = 600000m^3/y \div (45w/y \times 5d/w)$

$= 2670m^3/d$

表 2.4 公共设施等产生的废水量

类 型	体积/(m^3/y)	单位（每）	来 源
学校	8～10	学生	10，2
工厂	15～20	员工	10，2
营地	25～30	人每天	2
乡村	40～60	村	
军事基地	50～60	永久居民	10
	15～20	员工	10
医院	150～250	床	10，2，11
疗养地	100～150	床	10
宾馆，旅店	60～100	床	10，2
餐厅等	100～150	员工	10
游泳池	50～60	游客每天	10，2

若时因子 $t_{h,d}$ 为 12h/d（14 个小时内实际洗衣时间为 12 小时），则：

时均流量 $Q_{h,max} = Q_{d,av} / t_{h,d} = 2670m^3/d \div 12h/d = 220m^3/h$

例 2.4 试计算一野营地的废水最大时流量，已知营地每年 5 月 15 日至 10 月 1 日的平均日客流为 700 人。

解： 从表 2.4 可得 $Q_{y,pers} = 25 \sim 30m^3/(人 \cdot y)$，取 $Q_{y,pers} = 30m^3/(人 \cdot y)$，则：

年流量 $Q_y = N \cdot Q_{y,pers} = 700 人 \times 30m^3/(人 \cdot y) = 21000m^3/y$

若日因子 $t_{d,y}$ 等于营地开放的天数，即 135 天，则：

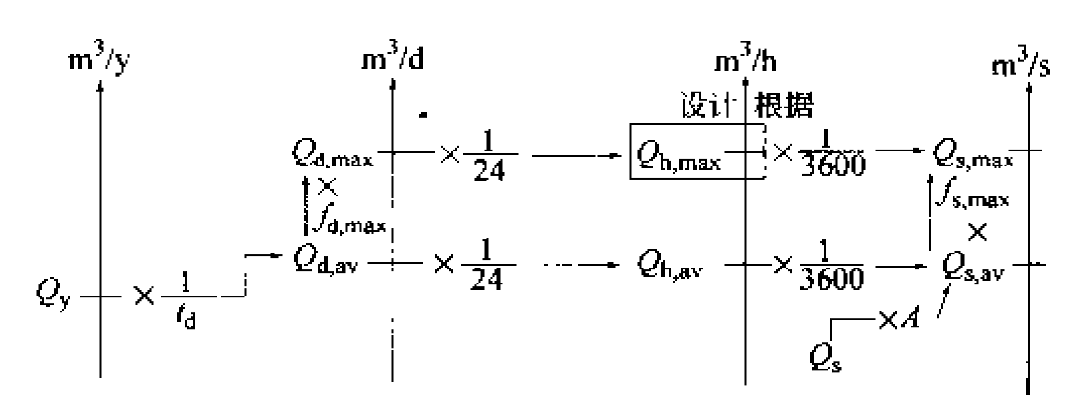
日均流量 $Q_{d,av} = Q_y / t_{d,y} = 21000m^3/y \div 135d/y = 156m^3/d$

若时因子 $t_{h,d}$ 为 6h/d，则

最大时均流量 $Q_{h,max} = Q_{d,av} / t_{h,d} = 156m^3/d \div 6h/d = 26m^3/h$

图 2.8 为渗滤水流量计算流程图。该流量与污水管系统的长度、一般状况及集水区域的地下水位有关。渗滤水流量的估算以土地面积为基础，但是也有以污水管长度为基础。最简单的方法是取

渗滤水流量为废水流量的某一百分率（例如 50%～100%），但该方法误差较大。



渗滤水 $\begin{cases} Q_{s,A}=0.02\sim0.06\text{L/(ha·s)} \\ t_{d,y}=200\sim365 \\ f_{d,max}=2\sim3 \\ f_{s,max}=0.1\sim0.2 \end{cases}$

Q_y——年渗滤水体积，m³/y

$Q_{d,av}$——渗滤期间水日均流量，m³/d

$Q_{d,av,max}$——在渗滤最大月份日均流量，m³/d

$Q_{h,av}$——渗滤期间时均流量，m³/h

$Q_{h,max}$——在渗滤最大月份时均流量，m³/h

$Q_{s,A}$——渗滤期间每秒每公顷平均渗滤体积，L/(ha·s)

$Q_{s,av}$——在渗滤期间秒均流量，L/s

$Q_{s,max}$——在渗滤最大月份秒均流量，m³/s

图 2.8 渗滤水流量计算流程图

例 2.5 计算流域为20ha(公顷) 面积的最大日渗滤水体积。

解：根据图 2.8 可得，$Q_{s,A}=0.02\sim0.06\text{L/(ha·s)}$，取 $Q_{s,A}=0.05\text{ L/(ha·s)}$，则：

日均流量 $Q_{d,av}=Q_{s,A}\times3600\text{s/h}\times24\text{h/d}\times A$

$=0.05\text{L/(ha·s)}\times3600\text{s/h}\times24\text{h/d}\times20\text{ha}$

$=86400\text{L/d}=86.4\text{m}^3/\text{d}$

根据图 2.8 可得日因子 $f_{d,max}=2.5$，则：

日最大流量 $Q_{d,max}=Q_{d,av}\cdot f_{d,max}=86.4\text{m}^3/\text{d}\times2.5=216\text{m}^3/\text{d}$

秒最大流量 $Q_{s,max} = Q_{d,max}/(86400s/d) = 216m^3/d \div 86400s/d = 0.0025m^3/s = 2.5L/s$

将生活污水、工业废水和渗滤水的最大时流量加和，可得废水最大时流量 $Q_{h,max}$：

$$Q_{h,max} = Q_{h,max}(\text{生活污水}) + Q_{h,max}(\text{工业废水}) + Q_{h,max}(\text{渗滤水})$$

2.1.4 人口当量

废水体积也可使用水的人口当量（$PE_{水}$）计算，$PE_{水} = 0.2m^3/d$。$PE_{水}$ 值与每人实际产生的废水体积无关，见例 2.6。除 $PE_{水}$ 外，还有 PE_{BOD}、PE_{SS}、PE_N 等人口当量值，在使用 PE 值时要注意脚标。$1PE_{BOD}$相当于 60gBOD/d，$1PE_{COD}$相当于 125gCOD/d，$1PE_N$ 相当于 13gN/d，$1PE_P$ 相当于 2.5gP/d。PE 值在不同国家会有所不同。

例 2.6 集水区域的人口数为 1000，耗水量为 $150m^3/d$，进入废水处理厂的废水流量为 $250m^3/d$。试根据废水流量计算渗滤水和该区域的 PE 数。

解：渗滤水水量近似为废水量和耗水量之差：Q（渗滤水）$= 250 - 150 = 100(m^3/d)$

该区域 PE 数 $= Q(\text{废水})/PE_{水} = 250m^3/d \div 0.2m^3/d = 1250(PE)$

2.1.5 预测

在扩建或修建废水处理厂时，须对未来 20～30 年的废水流量进行预测。20 世纪 50、60 年代世界较发达地区的废水总量有上升趋势，而从 70 年代起这些地区的生活污水总量基本稳定，工业废水总量逐步降低，这与水价上涨、排污收费及污水管道改造有关。对未来废水流量的预测可根据集水区域内的人口和工业发展的状况进行，相应的数据可参阅政府有关部门的区域发展规划。例 2.7 的数据为某地区对 1980 年，1987 年及 2005 年该地区废水流量进行的预测。

例 2.7 某地区废水流量及预测：

项　　目	说明	北　区			南　区		
		1980 年	1987 年	2005 年	1980 年	1987 年	2005 年
干燥季节年流量/(Mm^3/y)							
家庭	(1)	0.69	1.00	1.24	0.22	0.29	0.35
屠宰场	(2)	0.25	0.37	0.37	—	—	—
蔬菜罐头	(3)	0.05	0.06	0.07	—	—	—
其他工业	(4)	0.55	0.79	1.02	0.11	0.25	0.39
渗滤水	(5)	0.60	0.08	0.08	0.20	0.25	0.25
小计		2.14	3.02	3.50	0.53	0.79	0.79
干燥季节日均流量/(m^3/d)							
家庭	(6)	1890	2740	3400	600	790	960
屠宰场	(7)	1000	1480	1480	—	—	—
蔬菜罐头	(8)	250	300	350	—	—	—
其他工业	(7)	2200	3160	4080	440	1000	1560
渗滤水	(6)	1640	2190	2190	550	680	680
小计	(9)	6980	9870	11500	1590	2470	3200
干燥季节时均最大流量/(m^3/h)							
家庭	(10)	160	230	285	50	65	80
屠宰场	(11)	165	245	245	—	—	—
蔬菜罐头	(11)	40	50	60	—	—	—
其他工业	(12)	275	395	510	55	125	195
渗滤水		70	90	90	25	30	30
小计		710	1010	1190	130	220	305

说明：

(1) 人均耗水量预测，1980 年为 $55m^3/y$，1987 年为 $65m^3/y$，2005 年为 $80m^3/y$。

(2) 预测根据 1971～1976 年耗水量进行；屠宰场计划扩大至每周屠宰量可达 8000 头猪（1979 年每周屠宰量约为 4800 头猪）。

(3) 预测根据 1971～1976 年耗水量进行。

(4) 废水总体积（按耗水量计算）按照工业地区分为北区和南区，新兴工业区耗水量取 5000 $m^3/(ha \cdot y)$，假定现有工业区在所

计划的年份内耗水量不变。

(5) 估计渗滤水为 0.05 L/(ha·s)。

(6) 年因子为 365d/y。

(7) 年因子为 250d/y。

(8) 年因子为 200d/y。

(9) 1979 年春季干燥季节北区日均废水流量为 $6400m^3/d$。

(10) 时因子为 2。

(11) 时因子为 4，根据 1979 年数据。

2.2 废水的成分

废水的成分如表 2.5 所示。

表 2.5 废水组成

成分	研究重点	环境效应
微生物	病原菌，病毒，寄生虫	浸泡、食用时有害
易降解有机物	河流、湖泊、海湾中的耗氧	
其他有机物	洗涤剂、农药、脂肪、油、硝化甘油、染料、溶剂、酚、氰化物	有毒、不美观、生物富集
营养物	氮、磷、氨	富营养化、耗氧、有毒
金属	Hg，Pb，Cd，Cr，Cu，Ni	有毒、生物富集
其他无机物	酸，碱	腐蚀，有毒
热效应	热水	改变动植物的生存条件
臭味(和味觉)	硫化氢	不美观、有毒
辐射	毒性效应、累积	

2.2.1 生活污水

生活污水的成分可以根据当地人均污染负荷来估算。表 2.6 为若干城市生活污水的成分及含量，其中许多数值为估算值。生活污水的组成会因时间、地点不同而有很大差异。污染物的多变性是一个原因，但主要原因在于各地在人均耗水量、渗滤水水量的不同。表 2.7～表 2.10 列出的是典型生活污水的组成。耗水量或渗滤水量低时废水的浓度高，耗水量或渗滤水量高时废水的浓度低。表 2.11 给出生活污水在生物处理前、后水中细菌的浓度。

表 2.6　人均污染负荷

污染物		国家									
		丹麦	巴西	埃及	印度	意大利	瑞典	土耳其	乌干达	美国	德国
kg/(人·y)	BOD	20～25	20～25	12	10～15	18～22	25～30	10～15	20～25	30～35	20～25
	SS	30～35	20～25	20		20～30	30～35	15～25	15～20	30～35	30～35
	总 N	5～7	3～5	3～5		3～5	4～6	3～5	3～5	5～7	4～6
	总 P	1.5～2	0.6～1	0.5		0.6～1	1.0	0.5	0.5	1.5～2	1.4
	洗涤剂	1.0	0.5～1	0.4		0.5～1	0.85	0.4		0.95	0.85
g/(人·y)	酚	10～20		3～10		3～10		3～10			
	Hg	0.15		0.01		0.03	0.15	0.015			
	Pb	5～10		0.2		5～10	5～10	5～10			
	Cr	2～4		5～10		2～4	0.85	2～4			
	Zn	25		2～4		15～30	10～20	15～30			
	Cd	0.3		15～30			0.6				
	Ni	2～4					0.75				

通常假设：COD＝(2～2.5)×BOD，VSS＝(0.7～0.8)×SS，NH_3-N＝(0.6～0.7)×总 N

表 2.7　典型生活污水成分

项　　目	符　号	单　位	废水浓度			
			浓	中等	稀	极稀
BOD						
无限长	C_{BOD_∞}	gO_2/m^3	530	380	230	150
7 日	C_{BOD_7}	gO_2/m^3	400	290	170	115
5 日	C_{BOD}	gO_2/m^3	350	250	150	100
可溶	S_{BOD}	gO_2/m^3	140	100	60	40
可溶，极易降解	S_{BOD}	gO_2/m^3	70	50	30	20
2 小时沉淀后	$S_{BOD}(2h)$	gO_2/m^3	250	175	110	70
COD(重铬酸钾法)						
总量	C_{COD}	gO_2/m^3	740	530	320	210
可溶	S_{COD}	gO_2/m^3	300	210	130	80
悬浮	X_{COD}	gO_2/m^3	440	320	190	130
2 小时沉淀后	$C_{COD}(2h)$	gO_2/m^3	530	370	230	150
惰性(总量)	C_I	gO_2/m^3	180	130	80	50
可溶	S_I	gO_2/m^3	30	20	15	10
悬浮	X_I	gO_2/m^3	150	110	65	40
可降解(总量)		gO_2/m^3	560	400	240	160

续表

项　　目	符　号	单　位	废水浓度			
			浓	中等	稀	极稀
极易降解	$S_{HAC,COD}$	gO_2/m^3	90	60	40	25
易降解	$S_{S,COD}$	gO_2/m^3	180	130	75	50
缓慢降解	X_{COD}	gO_2/m^3	290	210	125	85
异养菌	X_H	gO_2/m^3	120	90	55	35
反硝化菌	$X_{H,D}$	gO_2/m^3	80	60	40	25
自养菌	X_A	gO_2/m^3	1	1	0.5	0.5
COD(高锰酸钾法)						
总量	C_{COD_P}	gO_2/m^3	210	150	90	60
总有机碳	C_{TOC}	gC/m^3	250	180	110	70
碳水化合物		gC/m^3	40	25	15	10
蛋白质		gC/m^3	25	18	11	7
脂肪酸		gC/m^3	65	45	25	18
脂肪		gC/m^3	25	18	11	7
脂肪，油，油脂		g/m^3	100	70	40	30
酚		g/m^3	0.1	0.07	0.05	0.02
DEHP		g/m^3	0.3	0.2	0.15	0.07
DOP		g/m^3	0.6	0.4	0.3	0.15
NPE		g/m^3	0.08	0.05	0.03	0.01
阴离子洗涤剂		$gLAS/m^3$	15	10	6	4

表 2.8　典型生活污水中的营养成分

项　　目	符号	单位	废　水　类　型			
			浓	中等	稀	极稀
总氮	C_{TN}	gN/m^3	80	50	30	20
氨氮①	S_{NH_4}	gN/m^3	50	30	18	12
亚硝态氮	S_{NO_2}	gN/m^3	0.1	0.1	0.1	0.1
硝态氮	S_{NO_3}	gN/m^3	0.5	0.5	0.5	0.5
有机氮	$C_{org,N}$	gN/m^3	30	20	12	8
K 氏氮②	C_{TKN}	gN/m^3	80	50	30	20
总磷	C_{TP}	gP/m^3	23　(14)③	16　(10)	10　(6)	6　(4)
正磷酸盐	S_{PO_4}	gP/m^3	14　(10)	10　(7)	6　(4)	4　(3)
聚磷酸盐	S_{P-P}	gP/m^3	5　(0)	3　(0)	2　(0)	1　(0)
有机磷	$C_{org,P}$	gP/m^3	4　(4)	3　(3)	2　(2)	1　(1)

① $NH_3+NH_4^+$。

② org，$N+NH_3+NH_4^+$。

③ 集水区域内不使用含磷洗涤剂。

表 2.9 典型生活污水中的金属成分

项目	符号	单位	废水类型			
			浓	中等	稀	极稀
铝	C_{Al}	$mgAl/m^3$	1000	650	400	250
砷	C_{As}	$mgAs/m^3$	5	3	2	1
镉	C_{Cd}	$mgCd/m^3$	4	2	2	1
铬	C_{Cr}	$mgCr/m^3$	40	25	15	10
钴	C_{Co}	$mgCo/m^3$	2	1	1	0.5
铜	C_{Cu}	$mgCu/m^3$	100	70	40	30
铁	C_{Fe}	$mgFe/m^3$	1500	1000	600	400
铅	C_{Pb}	$mgPb/m^3$	80	65	30	25
锰	C_{Mn}	$mgMn/m^3$	150	100	60	40
汞	C_{Hg}	$mgHg/m^3$	3	2	1	1
镍	C_{Ni}	$mgNi/m^3$	40	25	15	10
银	C_{Ag}	$mgAg/m^3$	10	7	4	3
锌	C_{Zn}	$mgZn/m^3$	300	200	130	80

表 2.10 生活污水典型成分浓度

项目	符号	单位	废水类型			
			浓	中等	稀	极稀
悬浮固体	X_{SS}	gSS/m^3	450	300	190	120
挥发性悬浮固体	X_{VSS}	$gVSS/m^3$	320	210	140	80
沉淀 2 小时后	X_{SS}	mL/L	10	7	4	3
		g/m^3	320	210	140	80
挥发性沉淀悬浮固体	X_{VSS}	g/m^3	220	150	90	60
沉淀 2 小时后		gSS/m^3	130	90	50	40
大肠杆菌		$No./m^3$	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}
绝对粘度	μ_2	kg/(m·s)	0.001	0.001	0.001	0.001
表面张力		$dyn/cm^2$①	50	55	60	65
电导率		mS/m	120	100	80	70
pH 值			7~8	7~8	7~8	7~8
碱度	TAL	$eqv/m^3$②	3~7	3~7	3~7	3~7
硫化物③		gS/m^3	0.100	0.100	0.100	0.100
氰胺	C_{CN}	g/m^3	0.050	0.035	0.020	0.015
氯化物④		gCl/m^3	500	360	280	200
硼		gB/m^3	1.0	0.7	0.4	0.3
夏季温度⑤		℃	20	18	15	15
冬季温度⑤		℃	8	8	8	8

① $1dyn/cm^2 = 0.1N/m^2$。

② $1eqv/m^3 = 50mgCaCO_3/L$。

③ $H_2S + HS^- + S^{2-}$。

④ 给水 $100gCl/m^3$ 含氯量。

⑤ 丹麦。

表 2.11　生活废水生物处理中的细菌浓度（100mL 中个数）

种　类	处理前	处理后	种　类	处理前	处理后
大肠杆菌	10^7	10^4	大肠杆菌噬菌体	10^5	10^3
产气荚膜芽孢杆菌属	10^4	3×10^2	梨形虫属	10^3	20
粪链球菌	10^7	10^4	蛔虫	10	0.1
沙门氏菌属	200	1	肠道病毒	5000	500
弯曲杆菌属	5×10^4	5×10^2	轮状病毒	50	5
李斯特氏菌属	5×10^3	50	悬浮物质/(mg/100mL)	30	2

废水中不同成分间的比值对处理工艺的选择和功能会有影响，表 2.12 列出了一些典型的比值。COD/BOD 的比值高说明水中有机物难生物降解，COD/TN 的比值高有利于反硝化作用，VSS/SS 的比值高说明悬浮固体中有机物的百分率高。

表 2.12　生活废水中的比值

比　值	低	典　型	高
COD/BOD	1.5～2.0	2.0～2.5	2.5～3.5
COD/TN	6～8	8～12	12～16
COD/TP	20～35	35～45	45～60
BOD/TN	3～4	4～6	6～8
BOD/TP	10～15	15～20	20～30
COD/VSS	1.2～1.4	1.4～1.6	1.6～2.0
VSS/SS	0.4～0.6	0.6～0.8	0.8～0.9
COD/TOC	2～2.5	2.5～3	3～3.5

2.2.2　水质与水量

生活污水水量和水质的日、周、月变化对于处理设备的设计、运行及控制十分重要。图 2.9 为某市政污水处理厂进水中有机物含量的日变化(以 BOD_7 表示)，可以看出最小时流量和最大时流量之间数值相差达 10 倍。图 2.10 为某处理厂进水中氮含量的日变化曲线。

通常生活污水的成分会有明显的周变化，这对于生物处理十分重要。例如，在周六和周日废水中 COD/TN 的值要低于一周内的其他 5 天，这会使反硝化过程产生困难。图 2.11 为某处理厂进水 BOD 百分率曲线图。图 2.12 为两个活性污泥过程中的水温变化曲线。

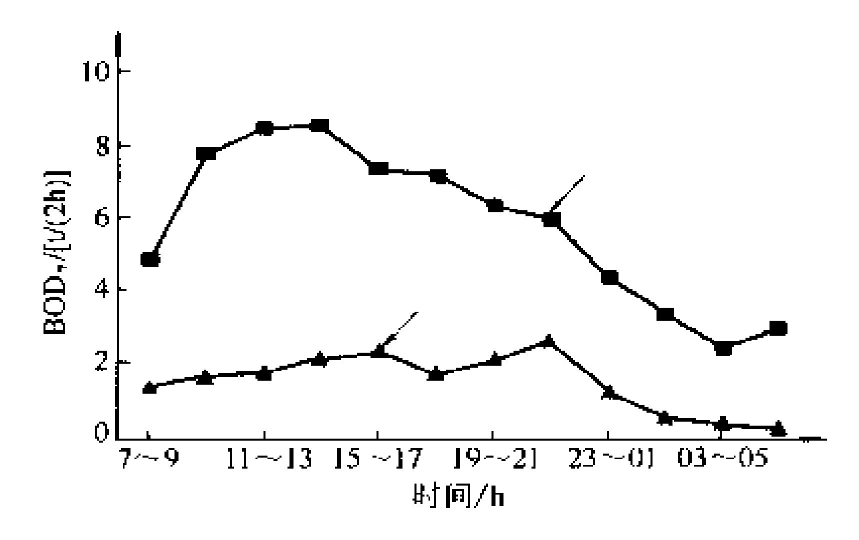


图 2.9　某污水处理厂进水有机物含量日变化(以 BOD_7 表示)

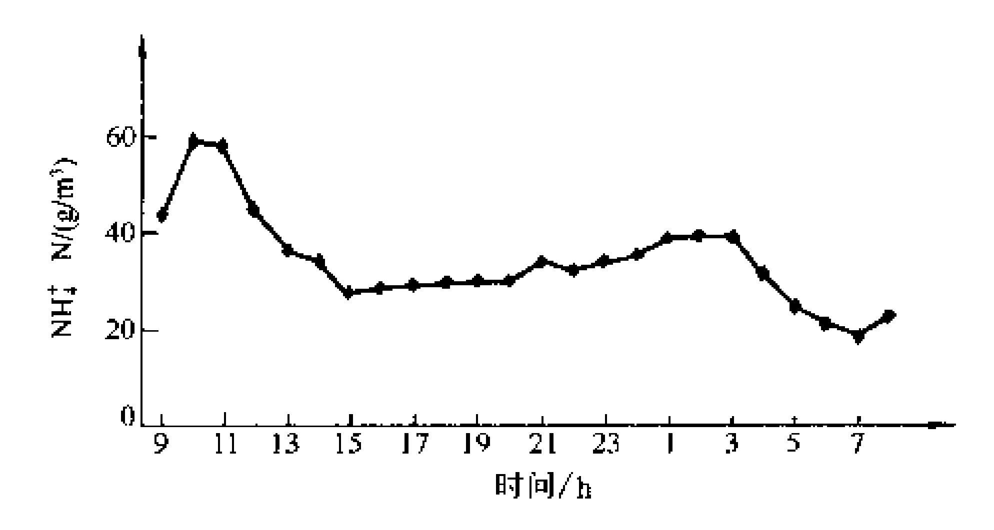


图 2.10　某处理厂进水中氮含量的日变化曲线

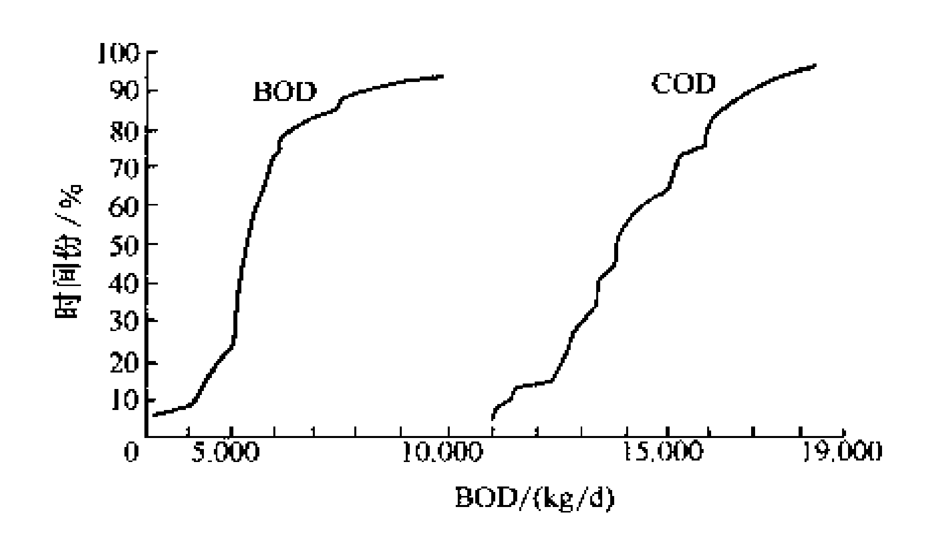


图 2.11　某处理厂进水 BOD 百分率曲线图

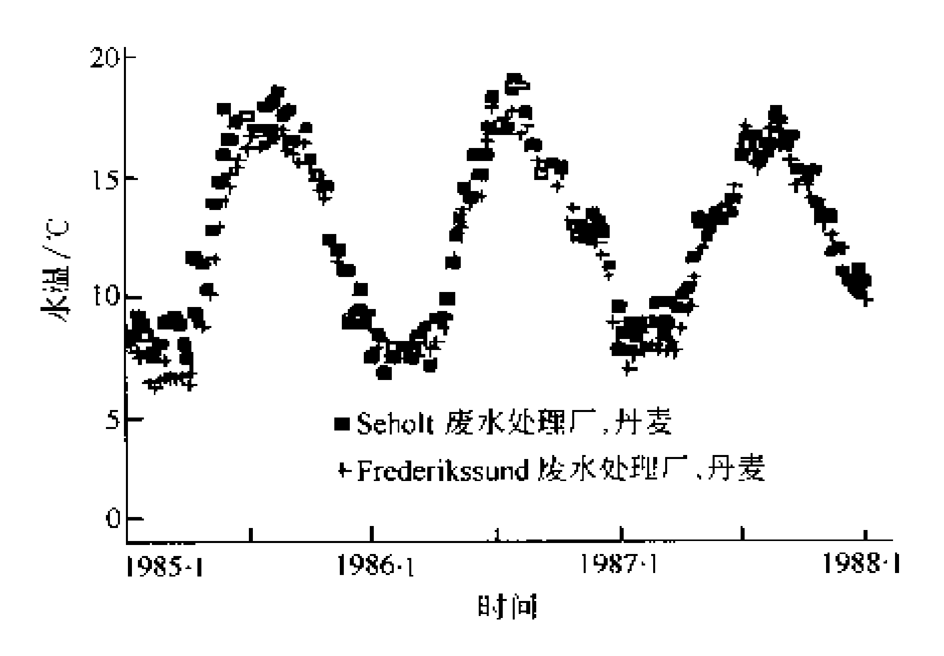


图 2.12　两个活性污泥过程中水温变化曲线

3 废水与污泥的表征

废水与污泥的表征有许多方法，部分可直接在处理厂内或运行过程中使用。

3.1 悬浮固体

废水内的污染物可分为可溶成分和悬浮固体，目前两者之间尚无明确界线。可使用孔径为1.6μm的滤膜对废水过滤，截留水中大部分细菌及颗粒物。也可使用 1.0μm 或 0.45μm 的滤膜，截留的悬浮固体会更多。能通过滤膜的组分称为可溶成分 S，而被截留的组分称为悬浮固体 X，见图 3.1。固体总量 C 则为：

$$C = S + X$$

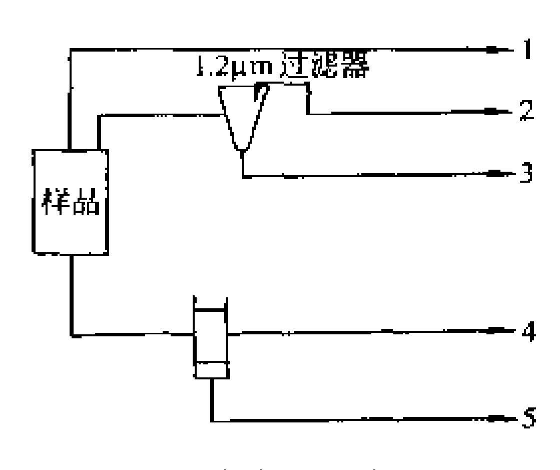


图 3.1 废水中可溶成分与悬浮固体的分离

	缩写	符号
1—总固体颗粒物	TS	C
2—悬浮固体颗粒物	SS	X
3—可溶固体颗粒物	DS	S
4—非沉降固体颗粒物	TS	C
5—沉降固体颗粒物		

化学沉淀的粒径一般≥0.1μm，因此用 0.1μm 的滤膜可分离出化学沉淀悬浮固体。

废水中颗粒物的粒径分布对于设计分离或沉淀工艺很重要。图 3.2为原始污水内颗粒物的粒径分布曲线。3 个废水样品的浓度有所不同，但曲线显示 3 个水样内颗粒物粒径分布大体相同。不同种类的废水用滤膜过滤的结果会不同，可用溶解指数表示，定义为：

$$溶解指数 = S/C$$

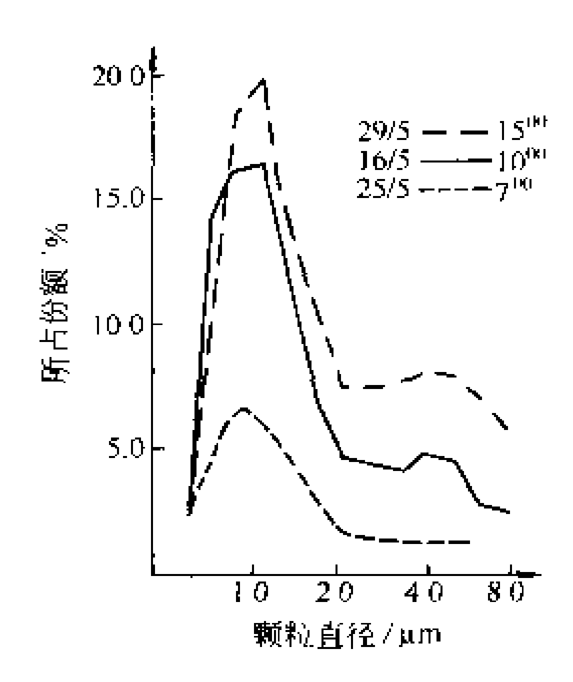


图 3.2　原始污水颗粒物粒径分布曲线

可沉降固体量

将废水沉降 2 小时，然后测定水中颗粒物剩余量，即可知废水可沉降固体量。

3.2　有机物质

废水中常含有多种有机物，对每种物质单独进行测定一般比较困难，因此常使用某些组合式方法来表征废水中有机物的含量。表征值可以表示废水大部分有机物含量，也可仅表示废水小部分含量。例如，可以用有机物的氧化反应来测定废水有机物含量：

$$C_{18}H_{19}O_9N + 17.5O_2 + H^+ \longrightarrow 18CO_2 + 8H_2O + NH_4^+$$

$C_{18}H_{19}O_9N$ 为废水有机物的平均组成。该有机物被氧化时会耗氧，测定所消耗的氧量（如测定 BOD，COD，TOD 等）或二氧化碳的产生量即可得知有机物含量。

对废水有机物测定时采用的方法不同，测定结果的表示方法也不同。表 3.1 是对两种废水所含有机物用多种方法分析时得到的结果。

表 3.1　废水有机物含量分析结果

符　号	名　　　称	典型浓度/(gO_2/m^3)	
		原废水	生化处理后出水（未硝化）
C_{COD_p}	化学需氧量（碱性溶液中，与高锰酸钾反应）	180	30
C_{BOD_5}	5 天生化需氧量	280	25
C_{BOD_7}	7 天生化需氧量	320	30
C_{BOD_∞}	总生化需氧量	400	35

续表

符　号	名　　　称	典型浓度/(gO_2/m^3)	
		原废水	生化处理后出水（未硝化）
C_{COD}	化学需氧量（与重铬酸钾反应）	600	100
$S_{S,COD}$	易降解物质的 COD	60	5
$X_{S,COD}$	难降解物质的 COD	200	10
C_{TOD}	总需氧量（900℃，铂催化剂）	800	230
C_{TOD}（理论）	理论总需氧量①	850	270
C_{TOC}	总有机碳（800℃）	200②	35②
C_{TOC}（理论）	理论总有机碳	200②	35②

① 通过化学计量关系计算，假设已知有机物的组成。

② 单位为 gC/m^3。

分析方法的选择值得注意。化学分析方法较迅速，但这种方法所得的结果常不适用于废水生物处理过程。生化分析方法（C_{BOD}，$S_{S,COD}$，$X_{S,COD}$）较耗时，但分析结果对废水生物降解过程很有用。

3.2.1 生化需氧量 BOD（BOD_5）

BOD_5 是指废水样品的 5 日生化需氧量。在微生物作用下，有机物会发生生物降解，同时消耗水中溶解氧，产生 BOD 值。根据所消耗的溶解氧量可以确定水中有机物的浓度，同时也可确定水体受有机物污染的程度。温度越高，反应时间越长，BOD 的值会越大（见图 3.3）。目前 BOD 测定以 20℃ 为标准。

BOD 分析主要用于测定微生物氧化有机物和氨氮时的需氧量。在 5 天时间内，大部分生物可降解物质能被氧化。

由于 BOD_5 测试仅耗时 5 天，因此不能得到图 3.3 所示的 30 日 BOD 曲线形状。废水种类不同，BOD_5 分析所得曲线形状也会有所不同，如图 3.4 所示，没有给出废水中可降解有机物及氨氮的量。氧化不同有机物需氧量会不同，因此 BOD 分析得到的结果是废水中有机物混合物被氧化的需氧量。

BOD 测定过程示意图可见图 3.5。最常用的 BOD 测试方法是

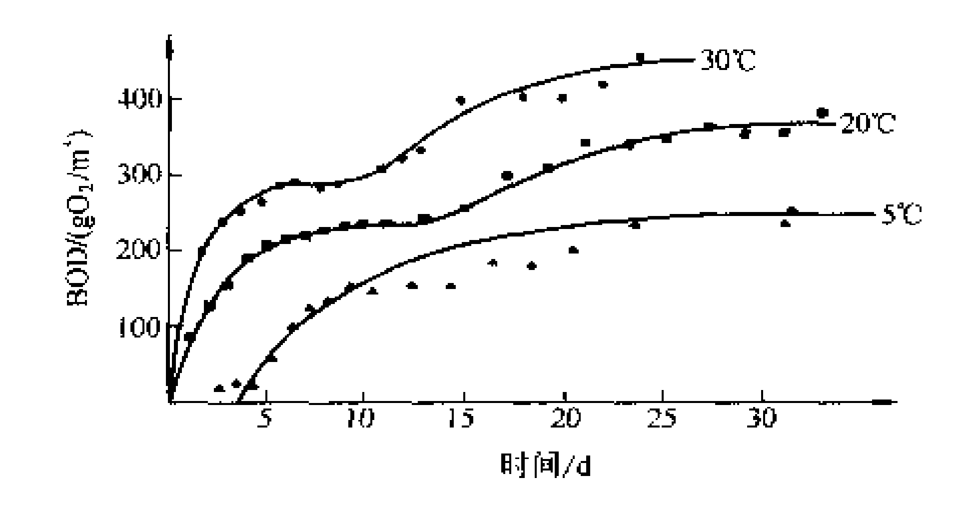


图 3.3 BOD 测定值与反应温度及反应时间的关系

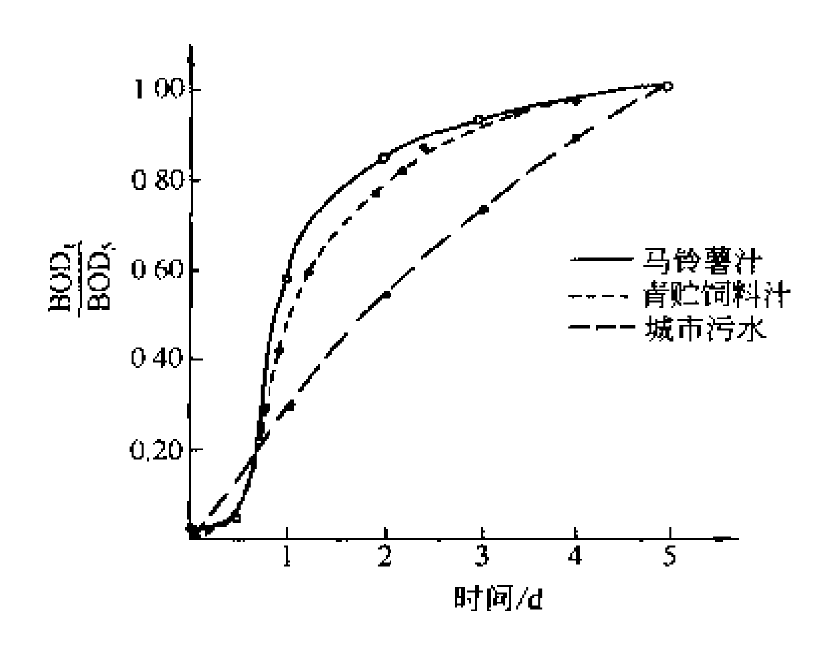


图 3.4 不同种类废水 BOD_5 分析结果

（纵坐标为测量的 BOD_t 与 BOD_5 的比值）

稀释法。将污水与稀释水混合，然后注人一个密封的瓶中，瓶中液体上部无空气存在。废水中的微生物会消耗水中溶解氧，所以测量时要确保水中有足够的溶解氧。如果溶解氧浓度在 5 天内下降接近 0，则测定结果就不可靠。因此需要一个废水的稀释系列（稀释倍数不同），使至少有一个瓶中废水的溶解氧足够 5 天以上的消耗，以得到可靠结果。

根据测量时废水的体积及溶解氧降低的数值（耗氧量），可以

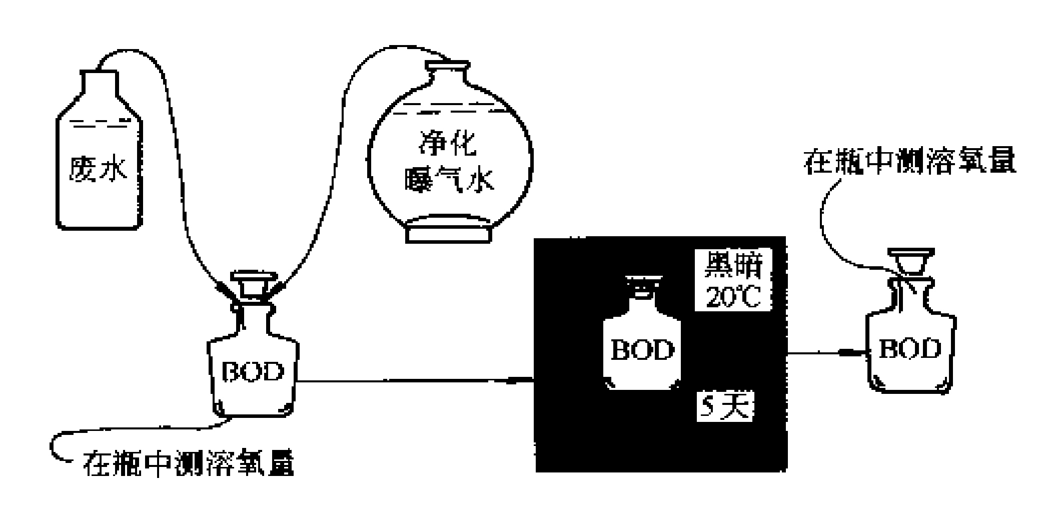


图 3.5　BOD 测试过程示意图

计算出该废水的 BOD_5，单位是 g/m^3(mg/L)。

由于 BOD 仅能表示废水有机物中可生物降解的一部分，因而使用 BOD_5 计算废水处理设施内有机物的物料守恒会有一定困难。此时可使用测试 20～30 天所得的 BOD_∞ 来代替 BOD_5。对普通原始污水废水，BOD_∞ 一般比 BOD_5 高 40%～50%，BOD_5/BOD_∞ 约为 0.6～0.7。不同废水 BOD_5/BOD_∞ 的比值会有不同，经生化处理后该比值会下降。

BOD 自动分析仪可减少测试所需时间。将废水水样（未经稀释）置于瓶中，液面上方存有空气。废水有机物消耗水中溶解氧后，空气中的氧会不断溶人废水中，使空气的压强降低。测定瓶中空气经一段时间后的压降，或测定为维持瓶内一定压强而补充的空气氧量，即可算得废水的 BOD。

BOD 自动分析测定的数据与 BOD 稀释法测定的数据会有较大不同。由于废水未经稀释，BOD 自动分析时废水中有毒物质可能会影响有机物的氧化，导致所得的 BOD 值偏低。相同废水的 BOD 分析结果常因分析方法不同或操作人员不同而有较大出入。

例 3.1　原污水 BOD_5 为 $240gO_2/m^3$，试估算 BOD_∞ 的数值。

解：一般 $BOD_5/BOD_\infty = 0.6 \sim 0.7$，取 $BOD_5/BOD_\infty = 0.7$，则：

$$BOD_\infty = BOD/0.7 = 240gO_2/m^3 \div 0.7 = 343gO_2/m^3$$

BOD测试方法的修正　若需了解废水中有机物和氨氮各自的耗氧量，则需对BOD测试方法进行修正。可在废水BOD培养瓶内加入某种能阻碍氨氮氧化但不影响有机物氧化的物质（如硫脲），然后再按原来的BOD测试方法进行测定。所得BOD数值为水中有机物的BOD，不包括氨氮的BOD。该方法有时可用于废水生物处理出水的BOD测定。

3.2.2 化学需氧量（COD_p和COD_{Cr}）

测定废水的COD常用两种化学氧化剂：高锰酸钾和重铬酸钾。

高锰酸钾法测定废水COD的结果表示为COD_p。由于高锰酸钾不能完全氧化废水的有机物及氨氮，因此该方法一般用于估算废水BOD分析时所需的稀释倍数。

重铬酸钾测定废水COD的结果表示为COD_{Cr}。重铬酸钾可较彻底地氧化废水的有机物，也可氧化废水中的一些无机物质（如NO_2^-，S^{2-}，$S_2O_3^{2-}$，Fe^{2+}，SO_3^{2-}），但有机氮氧化释放的氨氮和铵不能被氧化。所测得的COD值基本表示了废水中有机物的总含量（以及浓度较低的无机物含量）。

COD测试分析可以使用COD自动分析仪进行，测试速度较快（1～2小时）。

废水的COD值可用于计算废水处理设施中的物料恒算。COD_p和COD的单位均为gO_2/m^3，测试时高锰酸钾或重铬酸钾的消耗量均需转换成相当的耗氧量。

3.2.2.1 COD组成

废水COD值由具有不同降解特性的有机物的耗氧量所组成。为了对生物处理过程进行计算，可将COD分为几个部分：

$$C_{COD}=S_S+S_I+X_S+X_I$$

式中　S_S为易生物降解有机物，S_I为可溶解生物惰性有机物，X_S为缓慢生物降解有机物，X_I为悬浮生物惰性有机物。

废水COD这4个组成部分的测定和计算的工作量较大，不能用于废水处理厂的日常管理。但在设计废水处理设施时，或对处理设施进行运行测试时，COD组成的测定会比较重要。在废水处理

计算机仿真或优化时，也需要对废水的COD进行组成测定。

废水COD中的惰性物质是指在生物处理中降解十分缓慢、可视为不可降解的物质。

废水COD中可生物降解部分 S_S 一般为可溶成分，X_S 一般为悬浮固体。可溶成分多为易降解有机物，悬浮固体多为缓慢降解有机物。可通过滤膜过滤，或测定废水不同时刻的生物降解速率，来估算废水COD中 S_S 与 X_S 的含量。

COD中的生物可降解部分还可进一步细分。可溶易降解COD可分为极易降解有机物 S_{HAc} 和易降解有机物 S_S。极易降解有机物 S_{HAc} 可扩散进入活性污泥絮体或生物膜，由微生物直接去除；易降解有机物 S_S 在扩散进入微生物细胞前先要水解，然后再被微生物吸收。生物除磷过程中，磷常以极易降解有机磷形式存在，可由微生物直接去除。在高负荷废水生物处理中，废水中的极易降解COD部分所占比例应足够高。

废水处理厂进水中悬浮的易降解有机物包含细菌 X_B 及其他物质 X_S。进水中的细菌可能会影响生物处理设施中微生物的组成，从而影响污染物去除速率和处理效果。

以下介绍如何测定废水COD的各组成部分。

3.2.2.2 惰性可溶有机物 S_I

将废水与活性污泥混合氧化20～30天后，测定其可溶COD，该值即为废水可溶生物惰性有机物 S_I。同时须进行空白实验（只含活性污泥，无废水）。

3.2.2.3 易降解有机物 S_S

根据微生物呼吸试验的原理进行测定，结果可见图3.6。若已知产率系数 Y_H，即可通过溶解氧的质量平衡计算 S_S。令 r_{V,O_2} 为单位时间 S_S 浓度的变化速率，V 为反应器体积，Q 为流入反应器废水的流速，则 $r_{V,O_2} \cdot V = Q \cdot S_S \cdot (1 - Y_H)$，或

$$S_S = r_{V,O_2} \cdot \theta / (1 - Y_H)$$

式中　θ 是废水水力停留时间，Y_H 是废水有机物总量中用于细胞

生产的分数，$1-Y_H$ 是废水有机物总量中易降解、被生物氧化部分的分数。易降解有机物含量也可利用BOD测定曲线来计算，如图3.7所示，该BOD曲线最初迅速上升部分即为易降解有机物 S_S 作用的结果。

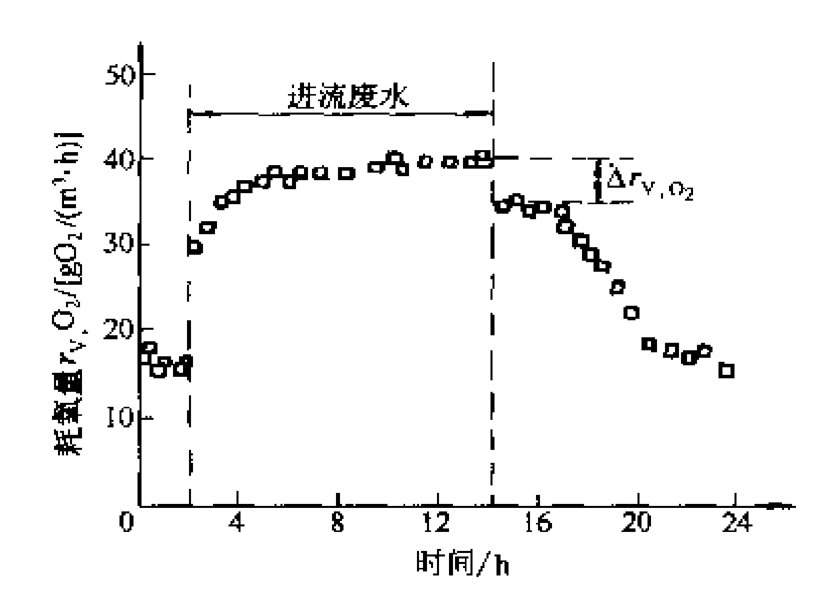


图 3.6 废水易降解有机物含量测定的实验曲线

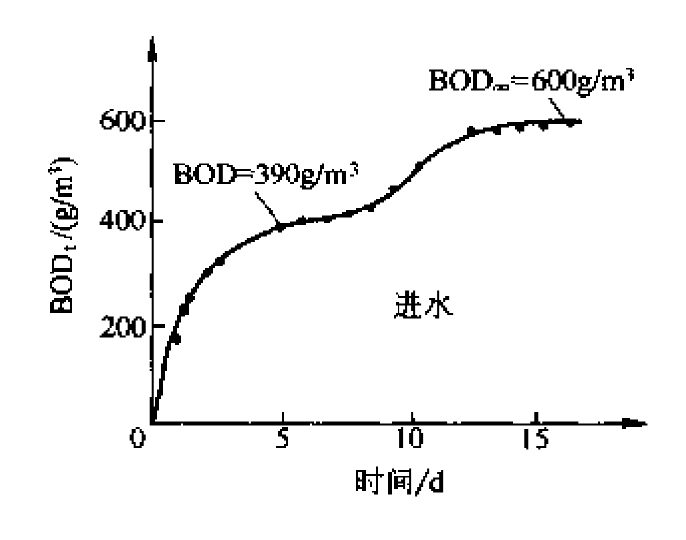


图 3.7 利用BOD测试曲线计算废水易降解有机物含量

3.2.2.4 极易降解有机物 S_{Hac}

易降解有机物的一部分，主要为乙酸及一部分相对分子质量低于800～1000的有机物。虽然乙酸可用气相色谱、离子色谱等方法测定，但极易降解有机物 S_{Hac} 的测定方法尚未完全建立。

3.2.2.5 悬浮生物惰性有机物 X_I

测定不同泥龄下的污泥产生速率，即可计算悬浮生物惰性有机物 X_I。

3.2.2.6 缓慢降解有机物 X_S

用废水总 COD 值减去上述各 COD 值，即可得知缓慢降解有机物 X_S：

$$X_S = C_{COD} - X_I - S_{IIac} - S_S - S_I$$

废水中微生物 X_B 的浓度可通过呼吸实验的结果来计算。实验在 20℃ 下进行，废水中微生物的呼吸耗氧速率约为 $200gO_2/(kg \cdot h)$。用硝酸盐作电子受体进行平行呼吸试验，可以测定废水微生物中反硝化菌的含量[呼吸耗 NO_3^--N 速率约为 $70gNO_3^-$-$N/(kg \cdot h)$]。微生物的浓度也可以通过计数法、ATP 测定法或脱氢酶测定法等进行估算。

3.2.3 总需氧量 TOD

废水有机物在高温下催化氧化可以测得该废水的总需氧量(TOD)。由于常规 COD 分析中不能氧化的少量有机物在高温催化条件下可被氧化，氨氮也可被氧化，因此 TOD 值会略高于 COD，见表 3.1。

3.2.4 总有机碳 TOC

废水有机物在灼热条件下可转变成二氧化碳气体，测定有机物氧化前、后反应器内二氧化碳含量即可计算出废水总有机碳含量。

TOC 与其他废水有机物含量表示方法之间没有明确的相关性。该方法仅涉及废水中碳原子总数，与碳原子的氧化态无关，因此不能反映有机物氧化所消耗的氧量。

表 3.2 列出了一些物质的 TOD，BOD 和 BOD_{20} 的值。

例 3.2 两种废水的 TOC 均为 $12g/m^3$，其中一种废水含甲烷，另一种含乙酸。试计算这两种废水各自的 COD 值（假设在 COD 分析中所有物质均被氧化)。

解： 含 CH_4 废水 12g TOC = 1mol C，相应于 1mol CH_4，因此

$1m^3$ 废水含 1mol CH_4。根据：

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

氧化 1mol CH_4 需 2mol O_2，即 64g O_2，故 COD = 64g/m^3。

含 CH_3COOH 废水：0.5mol CH_3COOH 含有 1mol C = 12g，表示 $1m^3$ 该废水中含 0.5mol CH_3COOH。

根据：

$$\frac{1}{2}CH_3COOH + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

氧化 0.5mol CH_3COOH 需 1mol O_2，即 32g O_2，故 COD = 32g/m^3。

由本例题可知，两种废水的 TOC 值相同时 COD 值可以不同。

表 3.2　有机物的氧耗和生物可降解性

物质名称	分子式	碳含量 /%	TOD[1]	BOD /(gO_2/g)	BOD_{20}
甲烷	CH_4	75	4.00		
乙烷	C_2H_6	80	3.74		
己烷	C_6H_{14}	84	3.54		
乙烯	C_2H_4	86	3.43		
乙炔	C_2H_2	92	3.07		
三氯甲烷	$CHCl_3$	10	0.36		
四氯化碳	CCl_4	8	0.21		
乙醚	$C_4H_{10}O$	65	2.59		
丙酮	C_3H_6O	62	2.21	0.54	
甲酸	CH_2O_2	26	0.35	0.09	0.25
乙酸	$C_2H_6O_2$	40	1.07	0.70	0.90
丙酸	$C_3H_6O_2$	49	1.52	1.30	1.40
丁酸	$C_4H_8O_2$	55	1.82	1.15	1.45
戊酸	$C_5H_{10}O_2$	59	2.04	1.40	1.90
软脂酸	$C_{16}H_{32}O_2$	75	2.88	1.68	1.84
硬脂酸	$C_{18}H_{36}O_2$	76	2.93	1.13	1.59
乙二酸（草酸）	$C_2H_2O_4$	27	0.18	0.10	0.12
丁二酸（琥珀酸）	$C_4H_6O_4$	41	0.95	0.64	0.84
马来酸	$C_4H_4O_4$	41	0.83		
乳酸	$C_3H_6O_3$	40	1.07	0.54	0.96
酒石酸	$C_4H_6O_6$	31	0.53	0.35	0.46
柠檬酸	$C_6H_6O_7$	37	0.75	0.46	0.67
甘氨酸	$C_2H_5O_2N$	31	0.96[2]	0.55	
丙氨酸	$C_3H_7O_2N$	40	1.35[2]	0.94	

续表

物质名称	分子式	碳含量/%	TOD[1]	BOD/(gO_2/g)	BOD_{20}
缬氨酸	$C_5H_{11}O_2N$	51	1.84[2]		
谷氨酸	$C_5H_9O_4N$	41	1.14[2]		
酪氨酸	$C_9H_{11}O_3N$	60	1.81[2]		
甲醇	CH_4O	37	1.50	0.96	1.26
乙醇	C_2H_4O	52	2.09	1.35	1.80
异丙醇	C_3H_8O	60	2.40	1.42	
戊醇	$C_5H_{12}O$	68	2.73	1.27	1.73
乙二醇	$C_2H_6O_2$	39	1.29	0.49	
丙三醇（甘油）	$C_3H_8O_7$	39	1.22	0.72	0.94
甘露糖醇	$C_6H_{14}O_6$	40	1.14	0.68	0.94
葡萄糖	$C_6H_{12}O_6$	40	1.07	0.64	0.95
乳糖	$C_{12}H_{22}O_6$	42	1.12	0.61	0.91
糊精	$C_6H_{10}O_5$	45	1.19	0.52	0.84
淀粉	$C_6H_{10}O_5$	45	1.19	0.68	0.90
苯	C_6H_6	92	3.07		
甲苯	C_7H_8	91	3.13		
萘	$C_{10}H_8$	94	3.00		
苯酚	C_6H_6O	77	2.39	1.70	2.00
邻甲酚	C_7H_8O	78	2.52	1.60	1.80
α-萘酚	$C_{10}H_8O$	83	2.56	0.93	1.60
邻苯二酚	$C_6H_6O_2$	65	1.89	0.90	0.90
苯甲酸	$C_7H_6O_2$	69	1.97	1.25	1.45
水杨酸	$C_7H_6O_3$	61	1.62	0.95	1.25
苯甲醇	C_7H_8O	78	2.52	1.55	1.95
苯胺	C_6H_7N	77	2.66[2]	1.49	
吡啶	C_5H_5N	76	2.53[2]	1.15	
喹啉	C_9H_7N	84	2.66[2]	1.71	

① 理论计算值。

② 包括硝化作用。

3.3 氮

与废水有机物具有多种成分类似，废水中的氮也可分为几个部分：

$$C_{TN}=S_{NOX}+S_{NH_4}+S_{I,N}+X_{S,N}+X_{I,N}$$

式中 C_{TN}为总氮，S_{NOX}为亚硝酸盐与硝酸盐，S_{NH_4}为铵与氨，

$S_{I,N}$为可溶惰性有机氮，$X_{S,N}$为悬浮易降解有机氮，$X_{I,N}$为悬浮惰性有机氮。

废水中各种氮的成分可分别使用化学分析方法进行测定，或将其汇总作为有机固体的一个组分来测定。一般可以认为在不同的废水中各种有机组分中氮的含量基本不变。因此有：

$$S_{I,N} = f_{SI,N} \cdot S_{I,COD}$$

$$X_{I,N} = f_{XI,N} \cdot X_{I,COD}$$

$$X_{S,N} = f_{XS,N} \cdot X_{S,COD}$$

式中　$f_{SI,N}$、$f_{XI,N}$和 $f_{XS,N}$一般为 0.04～0.08。可溶惰性有机氮 $S_{I,N}$在普通城市污水中变化较大（$1 \sim 4 gN/m^3$），因而出水含氮量有可能超标。

3.4　磷

废水中的磷可分为以下几部分：

$$C_{TP} = S_{PO_4} + S_{p\text{-}P} + S_{org,P} + X_{org,P}$$

式中　C_{TP}为总磷，S_{PO_4}为可溶无机正磷酸盐，$S_{p\text{-}P}$为可溶无机聚磷盐，$S_{org,P}$为可溶有机磷，$X_{org,P}$为悬浮有机磷。一般没有必要对磷作进一步细分。磷成分的测定可参阅有关化学分析手册。

表 3.3 列出了城市污水有机物中氮和磷的含量。

表 3.3　城市污水有机物中氮和磷的含量/(gN/gCOD 有机物)

符号	组　成	典型数值	
		N	P
S_S	易降解基质	2～4	1～1.5
S_A	挥发酸（乙酸盐）	0	0
S_I	可溶惰性不可降解有机物	1～2	0.2～0.8
X_I	悬浮惰性不可降解有机物	0.5～1	0.5～1
X_S	缓慢降解基质	2～4	1～1.5
X_H	异养菌	5～7	1～2
X_{PAO}	聚磷微生物	5～7	1～2
X_{PHA}	多羟基链烷酸酯	0	0
X_A	自养硝化菌	5～7	1～2

3.5 碱度（TAL）

废水的碱度对于其缓冲外来酸、碱冲击十分重要。废水的碱度可用传统酸碱滴定法测定。碱度越大，缓冲能力越强。

废水在硝化、反硝化或化学沉淀等处理过程中会改变其碱度。城市污水的碱度在 5eqv/m^3 以上时即能维持正常的硝化、反硝化或化学沉淀作用。碱度过低会导致 pH 值下降，使处理效率下降。但在废水的预沉淀和后续沉淀过程中，废水低碱度可减少达到所需 pH 值的酸加量。

3.6 污泥体积指数（SVI）

污泥体积指数用以描述活性污泥的絮凝和沉降特性。污泥体积指数是指污泥在量筒中静置 0.5 小时后污泥浓度的倒数：

$$SVI = 1/X_{0.5}(\text{单位为 mL/gSS})$$

式中 $X_{0.5}$为污泥经 0.5 小时沉降后的浓度。污泥体积指数越低，絮凝和沉降性能越好。污泥在量筒中沉降时缓慢搅拌悬浊液可得搅拌污泥条件指数 SSVI，SSVI 值小于 SVI。

正常运行的活性污泥过程的污泥 SVI 值在 100mL/g 左右。此时污泥沉降性能较好，回流污泥浓度较理想。

污泥密度指数（SDI）是指污泥沉降 30 分钟后的浓度（$X_{0.5}$）。污泥百分率是指静置 30 分钟后污泥体积与初始体积的百分比值。

例 3.3 将 1L 曝气池活性污泥置于量筒中，污泥浓度为 5gSS/L（5kgSS/m^3）。静置 30 分钟以后，污泥体积减少到 400mL。试求污泥体积指数、污泥密度指数和污泥百分率。

解： $SVI = 400mL \div 5g = 80mL/g$

$$SDI = 5g \div 400mL = 0.0125g/mL = 12.5g/L$$

污泥百分率：$(400mL \div 1000mL) \times 100\% = 40\%$

3.7 污泥呼吸速率

污泥的氧利用速率 OUR（或硝酸盐利用速率，NUR）能反映

污泥的生长状况。图 3.8 为原始污水在富氧条件下（8～12 g/m^3）氧化的试验结果。试验时，氧化作用完成后须继续搅拌污水。利用曲线的斜率与干污泥颗粒的 COD、SS 或 VSS 数值可以计算该原始污水中污泥的呼吸速率。结果约为 $50gO_2/(kgVSS \cdot h)$。活性污泥呼吸速率为 $20 \sim 40gO_2/(kgVSS \cdot h)$ 时表明污泥活性较好（含许多活微生物），且存在足够的基质（有机物）。若呼吸速率太低[$5 \sim 10gO_2/(kgVSS \cdot h)$]，则可能发生污泥中毒、易降解基质含量低、污泥微生物活性低。

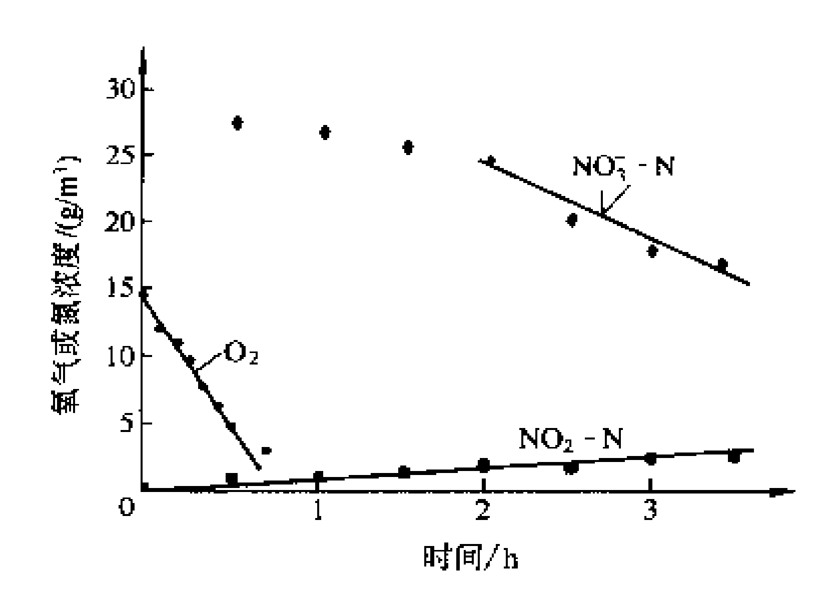


图 3.8　原始污水呼吸测定结果

使用硝酸盐进行的污水呼吸速率的平行测定，可以得到反硝化菌的分数 η_g：

$$\eta_g = \text{硝酸盐呼吸速率}(e\text{-}eqv/h) / \text{氧呼吸速率}(e\text{-}eqv/h)$$

式中　e-eqv 为毫电子当量。将氧或硝酸盐的质量转换成毫电子当量的方法为：

$$32g\ \text{氧} = 1mol\ O_2 = 4e\text{-}eqv$$

$$14g\ \text{硝酸盐} = 1mol\ NO_3^- \text{-}N = 5e\text{-}eqv$$

铵的呼吸速率（AUR）可用来计算硝化菌（自养菌）的数量。

例 3.4　活性污泥呼吸速率经测量分别为 $32gO_2/(kgVSS \cdot h)$ 和 $7gNO_3^- \text{-}N/(kgVSS \cdot h)$。试计算反硝化菌分数 η_g。

解：32g O_2 mol 数为 1，相当于 4e-eqv，故32gO_2/(kgVSS·h) = 4e-eqv/(kgVSS·h)。7gNO_3^--Nmol 数为 0.5，相当于 2.5e-eqv，故 7gNO_3^--N/(kgVSS·h) = 2.5e-eqv/(kgVSS·h)。因此，反硝化菌分数 $\eta_g = 2.5/4 = 0.63$。

4 基本生物过程

本章的内容为废水生物处理中的基本生物过程，主要包括好氧、厌氧以及除磷过程。在叙述这些废水生物处理过程之前，先简单介绍废水生物处理所涉及的微生物，这些微生物在废水污染物转化中起重要作用。

4.1 微生物学

废水生物处理设施中所有微生物都来自系统外部，可来自废水、空气、土壤，或处理设施附近的动物，如海鸥、苍蝇、老鼠等。各种外来的微生物会在处理设施中繁殖，形成微生物种群。在废水的微生物种群中，一般存有病源微主物。废水生物处理中的微生物包括细菌、真菌、藻类、原生动物及后生动物。

4.1.1 微生物种类

活性污泥过程与生物滤池是废水生物处理的两种常见过程。这两种过程的环境条件不同，微生物种类与作用也不同。由于生物膜过程在设计与运行上的多样性，不同生物膜过程的微生物状况会差别较大。而在活性污泥过程中，不同处理设施内微生物状况大体类似，变化不大。

4.1.1.1 细菌

在废水生物滤池或活性污泥过程中都大量存在。活性污泥过程中的细菌数相对较多。细菌的主要功能是对易降解有机物进行转化和降解。细菌还可产生胞外酶，促进悬浮有机物的降解。活性污泥中细菌个数的含量为$10^{10}\sim10^{12}$/L。

4.1.1.2 真菌

在与细菌争夺营养中处于劣势，因此废水处理设施中细菌的数量远大于真菌。如果处理设施中 pH 值过低，则有利于真菌繁殖。

生物膜中的真菌数要多于活性污泥过程。

4.1.1.3 藻类

生物滤池表面光照良好，营养充足，会有藻类生长。在好氧塘内也会有藻类生长。

4.1.1.4 原生动物

存在于生物滤池中。在活性污泥过程中，原生动物数量因废水负荷不同会有所变化，低负荷时会产生许多原生动物。原生动物会附着在细菌上，以真菌、藻类和悬浮有机物为食物，对废水的二次沉降有重要作用。

4.1.1.5 后生动物

是一类较高级动物，其分布规律与原生动物相似，会出现在生物滤池或低负荷活性污泥过程中。后生动物种类较多，有轮虫、甲壳纲动物等。

表 4.1 列出废水生物处理中常见的一些微生物，这些微生物对于处理过程十分重要。对处理过程没有作用的病源微生物没有列出。

表 4.1 废水生物处理中的微生物

种类	特性
无色杆菌属	细菌，主要存在于生物滤池及活性污泥过程中
不动杆菌属	细菌，在生物除磷中起作用
产碱杆菌属	细菌，主要存在于生物滤池、活性污泥及污泥消化池中
血红虫	红色，长 1～2cm，移动迅速的幼虫，主要存在于生物滤池、活性污泥过程或严重污染的小溪中
摇蚊属	多种生物的水生幼虫
甲壳纲	动物，存在于低负荷活性污泥和处理塘中
溞属	属甲壳纲，存在于低负荷活性污泥过程和稳定塘中
脱硫弧菌属	细菌，能还原硫酸盐，主要存在于污泥消化池中。若成为优势菌，其产生的硫化氢会散发臭味而且有毒
滤蝇	毛蠓属动物，是有一对翅膀的昆虫，长 2～5mm，在低负荷生物滤池中大量出现，对环境会产生危害
黄杆菌属	细菌，主要存在于生物滤池、活性污泥过程及污泥消化池中
地霉属	真菌，主要存在于生物滤池及活性污泥过程中

续表

种　类	特　　性
细球菌属	细菌，主要存在于生物滤池及活性污泥过程中
硝化杆菌属	细菌，能将亚硝酸盐氧化成硝酸盐，主要存在于低负荷生物处理过程中
亚硝化单胞菌属	细菌，能将氨氧化成亚硝酸盐，主要存在于低负荷生物处理过程中
诺卡氏菌属	细菌，能在活性污泥过程中产生泡沫
假单胞菌属	细菌，主要存在于生物滤池、活性污泥过程、污泥消化池及反硝化过程
毛蠓属	滤蝇
轮虫纲	旋轮虫属，主要存在于低负荷活性污泥过程中，生物处理良好的标志物
浮游球衣菌	丝状菌，能影响活性污泥的沉降，导致污泥膨胀，也存在于严重污染的小溪中
颤蚓属	红色蚯蚓，长 3～4cm，主要存在于生物滤池和严重污染的小溪中
钟虫属	钟形，附着纤毛虫，生物处理效果良好的标志物；自由游动纤毛虫能捕获自由游动的细菌，从而净化废水；附着纤毛虫占优势标志着自由游动细菌短缺，表示生物处理效果良好
生枝动胶菌	细菌，存在于生物滤池及活性污泥过程中；能产生胶状粘液，易絮凝，对于活性污泥微粒形成及污泥絮体生成十分重要

废水对人体会有伤害。若直接接触污水，如饮入污水或吸入污水上方的气溶胶，则细菌、病毒或寄生虫会经皮肤被人体吸收。

4.1.2　菌种筛选

菌种筛选就是确定一种环境条件，然后选择出适应该生长环境的微生物，排除不能适应该生长环境的微生物。菌种筛选的条件是存在足够多的菌种，被筛选的菌种越多选择到适应该生长环境的菌种的机会就越大。

除了筛选以确定废水处理所需微生物种类外，还可对微生物进行驯化，使之适应废水处理的环境。

废水生物处理很大程度上依靠选用适当的微生物菌种。原始生活污水中微生物种类繁多，为菌种筛选提供了基础，因此在生活污水处理时一般无需过多考虑菌种筛选问题。但在处理工业废水时，菌种筛选有时会很重要。

生物滤池与活性污泥过程在菌种筛选原理上有所不同。

生物滤池中的菌种筛选可分2步进行：①粘附性；②生长速率（基质、温度、pH值、DO等）。菌种的生长速率会随基质和温度的变化而变化。若城市污水中含有来自间歇式生产的工业废水，则污水中的基质会有变化。季节变化时，水温也会随之变化。在这两种影响因素中，一般情况下温度对菌种筛选的影响较大。

活性污泥过程中的菌种筛选可分6步进行：①电子受体（如氧气或硝酸盐）；②基质；③沉降或絮凝特征；④温度；⑤生长速率；⑥游离悬浮形态。图4.1为活性污泥过程中菌种筛选流程图。

4.1.2.1 电子受体

活性污泥过程中须将空气不断输入曝气池。曝气池溶解氧含量与活性污泥过程的运行模式有关，也与所处理废水的水质有关。厌氧菌不能在曝气池中存活较长时间。污泥絮体的内部有可能短时间出现厌氧条件，但当絮体破碎或形成新的絮体后，厌氧条件随之消失。兼氧菌存活条件可以多变，可适应好氧、厌氧或缺氧条件。

4.1.2.2 基质

微生物必须能利用初级基质（废水原始BOD）或次级基质（废水有机物部分降解后产生的BOD）。在生物除磷中，不动杆菌属在厌氧条件下有吸收有机小分子（乙酸、醇等）的能力，而其他活性污泥过程中的细菌不具备这种能力。

4.1.2.3 沉降或絮凝特征

若微生物絮体达到一定体积与质量，则可自行在二沉池中实现固液分离，部分污泥返回到曝气池，剩余污泥废弃。若微生物絮体小而轻，则不易在二沉池内沉淀，会产生絮体溢出现象，使出水水质下降。

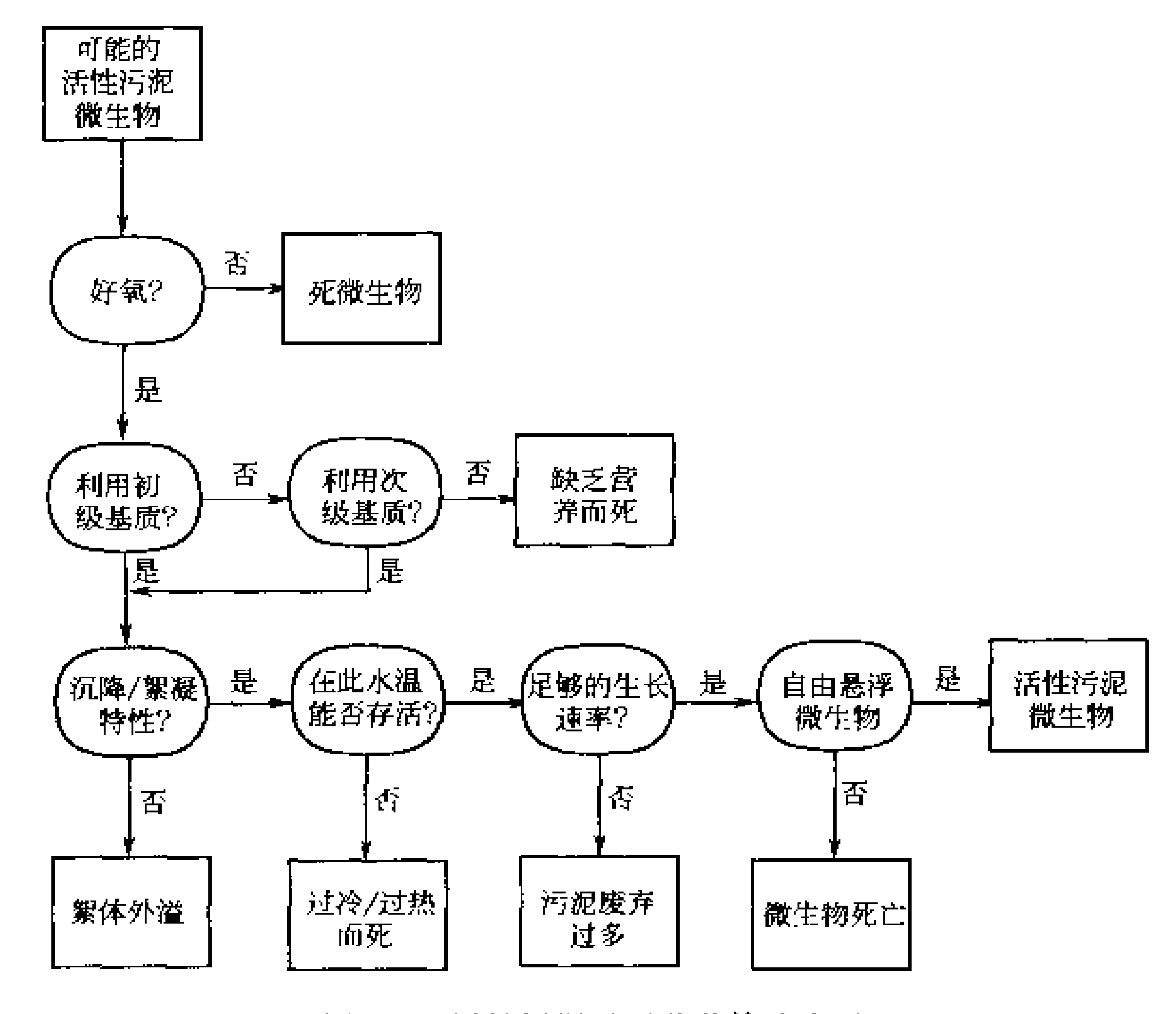


图 4.1 活性污泥过程菌种筛选流程

4.1.2.4 温度

若活性污泥过程的温度低于或高于微生物能够承受的温度，则微生物就会死亡。

4.1.2.5 生长速率

在活性污泥过程中，可以通过废弃污泥来保持反应条件恒定。这是从过程中去除剩余微生物的一种方法。微生物在处理过程中存留的条件是其生长速率大于废弃速率。在降解有毒有害复杂有机物时微生物的生长速率较低。硝化细菌在进行氨的硝化时生长速率也较低。用活性污泥过程处理某种污染物时，其处理效率与微生物最小生长速率密切相关，而最小生长速率又与曝气池微生物浓度有关。

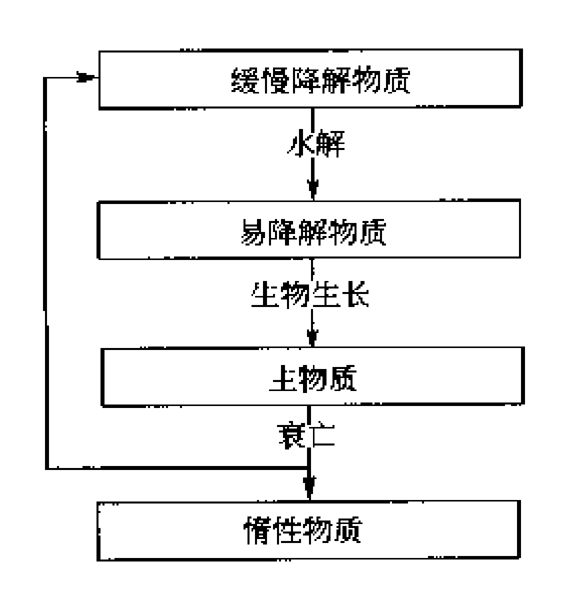
4.1.2.6 游离悬浮形态

活性污泥过程的微生物呈悬浮游离态，需要附着在固体表面才能生长的微生物在活性污泥过程中不能长期存留。

4.2 生物处理中的转化

废水生物处理中存在微生物的生长、水解、衰减与吸附等过程，这些过程对废水污染物降解有重要影响，对处理设施的设计也有重要作用。

图 4.2 为描述废水生物处理过程的双基质模型，可用于描述好氧生物过程（如活性污泥过程）、硝化、反硝化及厌氧生物过程。三基质模型可用于描述生物除磷过程。实际生物处理过程远比这些模型复杂。



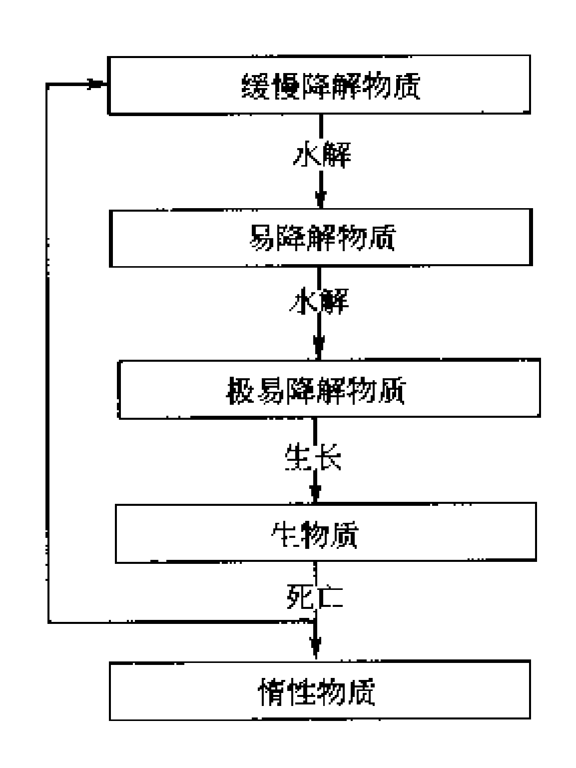


图 4.2 废水生物转化的双基质模型

4.2.1 微生物生长

若废水处理工艺中微生物生长只能利用小而简单的分子，如乙酸、乙醇、甲醇、丙醇、葡萄糖、氨、亚硝酸盐等，则该过程可用下式描述：

$$r_{V,XB} = \mu_{max} f(S) X_B$$

式中　$r_{V,XB}$为生物体积生长速率，量纲为 $ML^{-3}t^{-1}$，如kgCOD(B)/($m^3 \cdot d$)；μ_{max}为微生物最大比生长速率，量纲为 t^{-1}，如 h^{-1}或 d^{-1}；$f(S)$为微生物生长动力学方程的反应级数，如零级、一级或 Monod 方程系数；X_B 为微生物浓度，量纲为 $M_X L^{-3}$，如kgCOD(B)/m^3或kgSS(B)/m^3。

基质消耗与微生物生长的关系为：

$$r_{V,S} = (r_{V,XB}) / Y_{max}$$

式中　Y_{max}为最大产率系数，量纲为 $M_{XB} M_S^{-1}$，如kgCOD(B)/kgCOD(S)或 kgVSS(B)/kgCOD(S)。

Monod 方程常用于计算基质消耗量与微生物生长量：

$$r_{V,S} = (\mu_{max} / Y_{max}) [S(S + K_S)] \qquad (4.1)$$

式（4.1）适用于基质浓度 S 为微生物生长的惟一制约因素的情形。μ_{max}可视为在给定条件（温度、pH 值、溶解氧、营养物、有毒物质）下的最大比生长速率，环境因素对 μ_{max}的影响可参见好氧转化一节。

微生物 X_B 仅仅是污泥有机物的一部分，颗粒有机物 X_S 及惰性有机物 X_I 也存在于活性污泥中。图 4.3 为污泥负荷（见第 5 章）对污泥组成的影响。

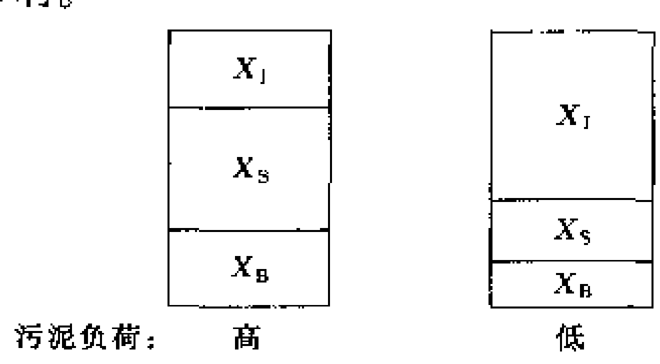


图 4.3　活性污泥成分示意图

4.2.2　水解

废水生物处理中的水解是指有机污染物大分子转化为可被微生物直接吸收的小分子的过程。水解过程可以看成是有机颗粒物或溶解组分的降解过程。与微生物生长过程相比，水解过程一般比较缓

慢，因此有机废水生物处理的速率常取决于污染物水解步骤的速率。

目前关于有机污染物水解过程具体机制的了解还不多，一般用一级反应速率方程来描述水解速率。例如，对于悬浮有机固体 X_S 的水解速率 $r_{V,XS}$：

$$r_{V,XS}=k_hX_S \tag{4.2a}$$

式中 k_h 为水解速率方程常数。对于溶解的有机小分子 S_S，其水解速率 $r_{V,S}$为：

$$r_{V,S}=k_hS_S \tag{4.2b}$$

注意水解常数 k_h 在式（4.2a）和式（4.2b）中的数值不同。

若考虑微生物 X_B 最大的水解能力，则可得饱和型水解速率方程：

$$r_{V,XS}=k_{hX}\{(X_S/X_B)/[K_X+(X_S/X_B)]\}X_B$$

式中 k_{hX}为最大水解速率方程常数（量纲为 $M_{XB}M_S^{-1}t^{-1}$）；K_X 为水解饱和常数（量纲为 $M_{XB}M_S^{-1}$）。当 X_S 和 X_B 的比值与 K_X 相等时，X_S 水解速率是其最大水解速率的一半。

对于溶解态基质：

$$r_{V,S}=r_{V,XS}v_{X,S}$$

式中 $v_{X,S}$是悬浮固体（X）转化为溶解态物质（S）的化学计量系数。计算时，若这两种物质采用同一种单位，则 $v=1$，如 1kgCOD(S)/kgCOD(B)。

表 4.2 列出了存在异养菌时不同条件下一些物质的水解常数。

表 4.2 有机物在电子受体不同时的水解常数

电子受体	溶解固体水解常数 k_h/d^{-1}	悬浮固体水解常数 k_h/d^{-1}	最大水解常数 k_{hX} /[kgCOD(X)/kgCOD(B)·d]	水解饱和常数 K_X /[kgCOD(X)/kgCOD(B)]
氧	3~20	0.6~1.4	0.6~1.4	0.02~0.05
硝酸盐	1~15	0.15~0.4	0.15~0.4	0.02~0.05
无氧、无硝酸盐	2~20	0.3~0.7	0.3~0.7	0.02~0.05

4.2.3 衰减

在生物处理过程中，活细菌有一定的死亡速率。微生物的死亡不会改变反应器内物质的数量，但会增加缓慢降解物质 X_S 的数量。这种物质随后又会水解，产生易降解基质 S_S，导致新的生长以及氧或硝酸盐的消耗，见图 4.2。

微生物的衰减速率常用与 X_B 有关的一级反应方程描述：

$$r_{V,XB} = bX_B$$

式中　b 是衰减常数（量纲为 t^{-1}，单位为 d^{-1}）。

在微生物衰减过程中也会产生一些在废水停留时间内非生物降解（或极缓慢降解）物质。

4.3 有机物好氧异养转化

4.3.1 反应方程式

废水进入好氧生物处理设施后，其中的有机物可有以下几种途径：

(1) 部分被氧化成二氧化碳和含 N，P，S 的营养物；

(2) 部分被微生物同化；

(3) 部分有机物被转化为其他有机物；

(4) 惰性有机物不产生变化。

一般而言，废水处理的目标是去除废水中所有有机污染物。但有时废水处理是以从废水中去除某一污染物为目标，如氰化物、酚和氯代烃有毒物质。

废水中的有机物一般可用 $C_{18}H_{19}O_9N$ 近似表示。在好氧生物过程中，废水有机物被微生物氧化成二氧化碳。若不存在硝化作用，则反应式为：

$$C_{18}H_{19}O_9N + 17.5O_2 + H^+ \longrightarrow 18CO_2 + 8H_2O + NH_4^+ \quad (4.3)$$

若存在硝化作用，则反应式为：

$$C_{18}H_{19}O_9N + 19.5O_2 + H^+ \longrightarrow 18CO_2 + 9H_2O + 2H^+ + NO_3^- \quad (4.4)$$

式 (4.3) 和式 (4.4) 中有机物生物氧化中氧的消耗量分别是

1.42kgO_2/kg 和 1.59kgO_2/kg 有机物。若用重铬酸钾测定该废水有机物的化学需氧量，所得 COD 均为 1.42kgO_2/kg 有机物，原因是氨在 COD 分析中并不被氧化。

有机物氧化时所需的能量可通过标准的半电池反应式计算：

$$\frac{1}{70}C_{18}H_{19}O_9N + \frac{2}{5}H_2O \longrightarrow \frac{17}{70}CO_2 + \frac{1}{70}HCO_3^- + \frac{1}{70}NH_4^+ + H^+ + e^-$$

$$\Delta G^0(W) = -32kJ/eqV \qquad (4.5)$$

$$\frac{1}{2}H_2O \longrightarrow \frac{1}{4}O_2 + H^+ + e$$

$$\Delta G^0(W) = 78kJ/eqV \qquad (4.6)$$

合并式（4.5）和式（4.6），可得全电池反应式，并可得有机物好氧氧化所需能量值：

$$\frac{1}{70}C_{18}H_{19}O_9N + \frac{1}{4}O_2 \longrightarrow \frac{17}{70}CO_2 + \frac{1}{70}HCO_3 + \frac{1}{70}NH_4^+ + \frac{1}{10}H_2O$$

$$\Delta G^0(W) = -110kJ/eqV$$

普通城市污水中的有机物含碳水化合物、脂肪和蛋白质，各物质的质量分数基本相同。表 4.3 列出了 3 类物质的分子式、耗氧量和碳、氮百分含量，可以看出不同物质的耗氧量差别较大。

表 4.3　废水中的有机物

物　质	平均分子式	生物氧化耗氧量 /(kgO_2/kg 物质)	碳 /%	氮 /%
碳水化合物	$C_{10}H_{18}O_9$	1.13	43	0
脂肪、油	$C_8H_6O_2$	2.03	72	0
蛋白质	$C_{14}H_{12}O_7N_2$	1.20 (1.60)①	53	8.8
典型有机物	$C_{18}H_{19}O_9N$	1.42 (1.59)①	55	3.6

① 有硝化作用。

例 4.1　某工业废水含谷氨酸 $C_5H_9O_4N$，浓度为 1.5kg/m^3，废水流量为 300m^3/d，求废水的 COD 值。若须用生物处理法氧化废水中 70%的有机物，问每天需向该过程输入多少氧？假定该过程内无硝化。

解：谷氨酸氧化反应方程式为：

$$C_5H_9O_4N + 4.5O_2 + H^+ \longrightarrow 5CO_2 + 3H_2O + NH_4^+$$

由上式可知 1mole 谷氨酸（相对分子质量为 147）消耗 4.5mole 氧（相对分子质量为 32），因此耗氧量为 $4.5 \times 32 \div 147 = 0.98$（$gO_2$/g 谷氨酸）。因此

COD 值为：

$$1.5\text{kg 谷氨酸}/m^3 \times 0.98kgO_2/\text{kg 谷氨酸} = 1.47kgO_2/m^3$$

日耗氧量为：

$$1.47kgO_2/m^3 \times 300m^3/d \times 0.70 = 309kgO_2/d$$

4.3.2 产率常数

用于微生物生长的废水有机物只有一部分会变成生物体的组织。在微生物好氧生长中，能量的利用率 β 值一般为 55%～60%。因此，微生物的产率常数即为 0.55～0.60。该常数为最大产率常数 Y_{max}。

微生物的表观产率常数 Y_{obs} 的变化范围可由负数到 Y_{max}。表观产率常数的数值取决于处理设施类型以及废水的种类和数量。

若已知微生物对某一有机污染物的产率常数，则可写出微生物好氧生长的方程式：

$$aC_{18}H_{19}O_9N + \cdots \longrightarrow bC_5H_7O_2N + \cdots$$

此时微生物（$C_5H_7O_2N$）的产生量与所消耗的基质（$C_{18}H_{19}O_9N$）量之比应等于产率常数：

$$(bM_{w,biom})/(aM_{w,org}) = Y_{obs} \tag{4.7}$$

式中 $M_{w,biom}$ 和 $M_{w,org}$ 分别是微生物和有机物的相对分子质量；Y_{obs} 是质量产率常数。假如，若 $Y_{obs} = 0.5$kg 微生物/kg 有机物，微生物（$C_5H_7O_2N$）和有机物（$C_{18}H_{19}O_9N$）的相对分子质量分别为 $M_{w,biom} = 113$，$M_{w,org} = 393$，则根据式（4.7）可得：

$$(bM_{w,biom})/(1 \times M_{w,org}) = 0.5$$

$$b = (0.5 \times 1 \times 393) \div 113 = 1.74$$

在估算此式时 a 或 b 可任意选择，这里 a 取为 1。因此反应方程式为：

$$C_{18}H_{19}O_9N + 0.74NH_3 + 8.8O_2 \longrightarrow 1.74C_5H_7NO_2 + 9.3CO_2 + 4.52H_2O \quad (4.8)$$

由于有机物中没有足够的氮供微生物生长，反应中须以氨或铵盐形式添加氮。

产率常数可使用不同的单位，在式（4.8）中 $Y_{obs} = 0.5$kg 微生物/kg 有机物。若使用 COD 作单位，则须将微生物和有机物都转化为 COD 单位。可取微生物和有机物的转化系数均为 1.42kgO_2/kg 物质，则 $Y_{obs} = 0.50$kgCOD(X)/kgCOD(S)。若使用 mole 作单位，则在式（4.8）中 $Y_{obs} = 1.74$mole 微生物/mole 有机物。

例 4.2 乙酸（HAc）好氧氧化的表观产率常数为 0.55kgCOD/kgCOD。若微生物的组成为 $C_5H_7O_2N$，试写出反应方程式，并计算乙酸和微生物的 COD。

解： 乙酸的氧化反应式为

$$CH_3COOH + 2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

微生物的氧化反应式为

$$C_5H_7O_2N + 5O_2 + H^+ \longrightarrow 5CO_2 + 2H_2O + NH_4^+$$

1mole 乙酸（60g）消耗 2mole 氧气（64g），即 $64 \div 60 = 1.07$ (gCOD/gHAc)，或 1g HAc 相当于 1.07gCOD。

1mole 微生物（113g）消耗 5mole 氧气（64g），即 $160 \div 113 = 1.42$(gCOD/g 微生物)，或 1g 微生物相当于 1.42gCOD。

由此，式（4.7）可写成：

$$(bM_{w,biom} \times 1.42)/(aM_{w,org} \times 1.07) = Y_{obs}$$

令 $a = 1$，则有：

$$(b \times 113\text{g 微生物/mol} \times 1.42\text{gCOD/g 微生物}) \div (1 \times 60\text{gHAc/mol} \times 1.07\text{gCOD/gHAc}) = 0.55\text{gCOD/gCOD}$$

可得 $b = 0.22$，即产率常数 $Y_{obs} = 0.22$mole 微生物/moleHAc。

因此，乙酸的生物氧化反应方程式为：

$$CH_3COOH + 0.22NH_4^+ + 0.22OH^- + 0.9O_2 \longrightarrow$$

$$0.22C_5H_7NO_2 + 0.9CO_2 + 1.78H_2O$$

由该反应式可知，微生物生长需要氮元素，因此仅存在乙酸时上述反应不能发生。这个结论同样适用于其他营养物（P，S，K等）。

在生物处理过程中，产率常数会随废水的种类和过程负荷发生变化（图4.4）。

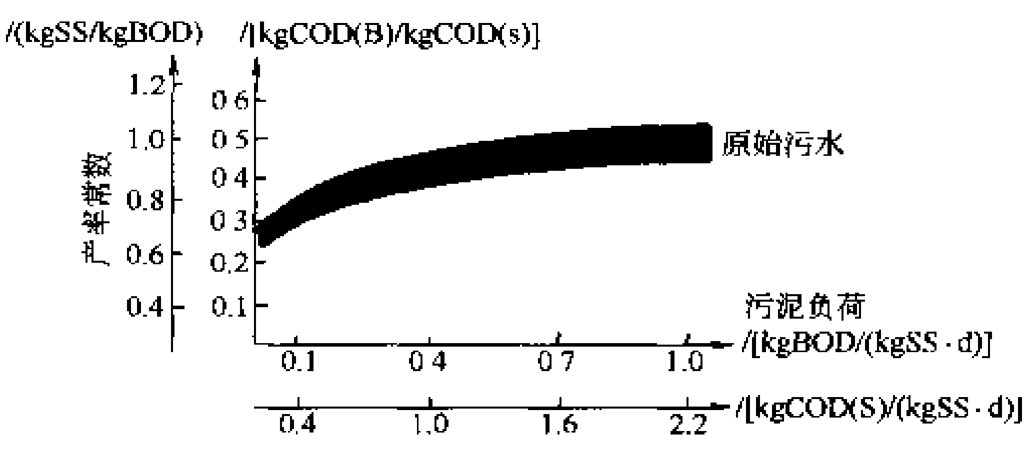


图 4.4　活性污泥过程产率常数变化

4.3.3　营养物

微生物生长须吸收营养物。若微生物的化学组成已知，则营养物的需要量可通过质量平衡进行计算。表4.4为好氧处理工艺中微生物体内不同组分的典型浓度。若废水中营养物成分不平衡，或发生如生物除磷等过程，则反应器内微生物体内组分的浓度会有较大变化。

表 4.4　好氧工艺中微生物体内组分的典型浓度

组　　分	典型浓度	
	/(g/kgVSS)	/(g/kgCOD)
C	400～600	300～400
N	80～120	55～85
P	10～25	7～18
S	5～15	4～11
Fe	5～15	4～11

无工业废水混入的城市污水一般营养物充足。工业废水中通常缺少氮或磷，如例4.3所示。

例 4.3 啤酒厂废水每 m^3 含 2.5kgCOD(S)，15gN，20gP。用活性污泥法处理时，表观产率常数为 0.45 kgCOD(B)/kgCOD(S)，污泥中氮和磷的含量分别为 7%N/COD 和 1.5%P/COD。问是否需要向废水中添加氮和磷，如果需要，需加多少？

解：若全部 COD 均转化成细胞，则每 m^3 废水的污泥产量 F_{SP} 为

$$F_{SP} = 2.5\text{kgCOD(S)}/\text{m}^3 \times 0.45\text{kgCOD(B)}/\text{kgCOD(S)}$$
$$= 1.125\text{kgCOD(B)}/\text{m}^3$$

氮的需求量为：

$$0.07\text{kgN}/\text{kgCOD(B)} \times 1.125\text{kgCOD(B)}/\text{m}^3 = 0.079\text{kgN}/\text{m}^3$$
$$= 79\text{gN}/\text{m}^3 > 15\text{gN}/\text{m}^3$$

磷的需求量为

$$0.015\text{kgP}/\text{COD(B)} \times 1.125\text{kgCOD(B)}/\text{m}^3 = 0.017\text{kgP}/\text{m}^3$$
$$= 17\text{gP}/\text{m}^3 < 20\text{gP}/\text{m}^3$$

因此废水中磷含量可以维持细胞生长，而氮含量不足，废水中氮的添加量为：

$$79 - 15 = 64(\text{gN}/\text{m}^3)$$

如果不补充氮元素，该废水有机碳好氧降解的速率会下降，污泥沉降及絮凝性能会变差。

4.3.4 反应动力学

基质的好氧微生物转化速率可用与微生物浓度相关的一级反应表示：

$$r_{V,S} = (\mu_{obs}/Y_{max})X_B$$

式中 $r_{V,S}$ 为基质去除速率（$ML^{-3}t^{-1}$）；X_B 为微生物浓度（ML^{-3}）；μ_{obs}为表观比生长速率常数（$MM^{-1}t^{-1}$）；Y_{max}为最大产率常数（$M_XM_S^{-1}$）。

微生物表观比生长速率常数与基质浓度 S，氧浓度 S_{O_2}，pH 值，温度 T 等因素有关：

$$\mu_{obs} = \mu_{max}f(S)f(S_{O_2})f(\text{pH})f(T)$$

一般可用 Monod 方程描述：

$$\mu_{obs}=\mu_{max}[S_2/(S_2+K_S)] \quad (4.9)$$

式中 μ_{obs}为表观比生长速率；μ_{max}为最大比生长速率；S_2 为反应器中基质的浓度，K_S 为基质的饱和常数。

若基质浓度 $S_2 \gg$ 基质饱和常数 K_S，如 BOD 很高的工业废水，式（4.9）可降低为零级反应：

$$\mu_{obs}=\mu_{max} \quad (4.10)$$

4.3.5 异养菌

废水处理中有机物好氧生物转化可通过多种微生物进行，表 4.5 为某活性污泥过程微生物组成。

表 4.5 活性污泥中微生物的组成

组　分	含量/%	组　分	含量/%
丛毛单胞菌属-假单胞菌属	50	气单胞菌属	2
产碱杆菌属	6	黄杆菌属	14
假单胞菌属(荧光)	2	细球菌属	2
副球菌属	12		

不同的过程中微生物的组成大不一样，这是因为废水和过程的设计运行都不尽相同。根据经验，就城市污水中的有机物好氧转化而言，尽管各个过程中的微生物都不同，但其过程速率相对地比较均一。

4.3.6 环境因素

对于好氧生物过程而言，影响反应的主要因素为温度、溶解氧、pH 值毒性物质种类与浓度、氮含量及磷含量。

4.3.6.1 温度

温度对微生物最大比生长速率的影响可用指数形式描述：

$$\mu_{max}(T)=\mu_{max}(20℃)\exp[\kappa(T-20)] \quad (4.11)$$

对于好氧过程，式（4.11）的适用范围为 0～32℃。若温度在 32～40℃之间，则$\mu_{max}(T)$ 的数值不受温度变化影响，BOD 去除速率成为常数；温度在 45℃左右时，$\mu_{max}(T)$ 的数值下降至 0，好氧过程停止进行。但在 50～60℃时，由于嗜热菌的作用，好氧过程会重新发生，反应速率约比 35℃时高 50%。

4.3.6.2 溶解氧

好氧生物过程中溶解氧的消耗也可用Monod方程描述：

$$\mu_{obs}=\mu_{max}[S_{O_2,2}/(S_{O_2,2}+K_{S,O_2})] \tag{4.12}$$

式中　$S_{O_2,2}$为反应器内氧浓度，K_{S,O_2}为氧的饱和常数。

对于基质浓度与溶解氧浓度均需考虑的系统，可利用式(4.12)及式(4.9)的组合来计算微生物的表观比生长速率常数，此时的方程为一个双Monod方程：

$$\mu_{obs}=\mu_{max}[S_2/(S_2+K_S)][S_{O_2,2}/(S_{O_2,2}+K_{S,O_2})] \tag{4.13}$$

饱和常数K_{S,O_2}反映了溶解氧在活性污泥絮体或生物膜中的扩散状况，其数值与活性污泥絮体大小或生物膜的厚度有关，也与温度有关。

4.3.6.3 pH值

好氧过程中异养菌生长与pH值的关系可见图4.5。由图可见，pH值在6.5～9.0范围内异养菌好氧生长速率较高，pH＜5.0或pH＞10.0时异养菌好氧生长速率显著下降。

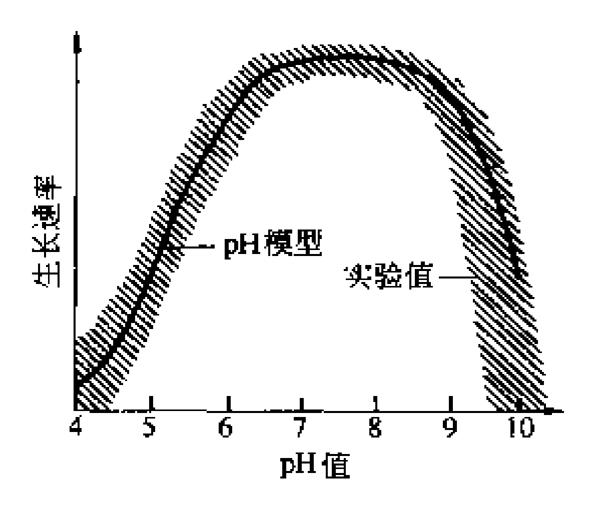


图4.5　好氧过程中异养菌生长与pH值的关系（$K_{pH}=200$）

pH值对微生物最大比生长速率的影响可用下式描述：

$$\mu_{max}(\text{pH})=\mu_{max}(\text{最佳 pH})[K_{pH}/(K_{pH}+I)]$$

式中　K_{pH}是pH值常数；$I=10^{|\text{最佳pH}-\text{pH}|}-1$。

一般而言，pH值较低时异养菌好氧生物处理过程效率会下降。原废水的低pH值、硝化作用、沉淀除磷等过程均会降低反应器内废水的pH值。

4.3.6.4 有毒物质

许多污染物对于异养菌好氧转化有毒性作用。废水进入反应器后，有毒物质会发生络合、沉淀（用硫化物沉淀金属）、生物降解

（氰化物、酚等）等作用，其反应产物的毒性有可能降低，但也有可能会产生新的毒性效应。因此，废水的毒性效应一般须对实际废水进行与处理过程类似的试验来评估。

有毒物质对微生物生长的抑制作用可分为竞争可逆抑制与非竞争可逆抑制两类。

竞争可逆抑制会使饱和常数 K_S 的数值增大，从而影响微生物生长速率：

$$K'_S = K_S[(K_{S,I} + C_I)/K_{S,I}]$$

式中 K'_S 为有抑制作用时的饱和常数，K_S 为无抑制作用时的饱和常数，$K_{S,I}$ 为抑制常数，C_I 为抑制物质的浓度。

非竞争可逆抑制会降低微生物最大比生长速率，使微生物生长速率发生变化：

$$\mu'_{max} = \mu_{max}[K_{S,I}/(K_{S,I} + C_I)]$$

式中 μ'_{max} 是有抑制作用时最大比生长速率，μ_{max} 是无抑制作用时最大比生长速率。

4.3.6.5 氮和磷

氮与磷元素对异养菌好氧生长的影响可用双 Monod 方程因子描述：

$$影响因子 = [S_{NH_4}/(S_{NH_4} + K_{S,NH_4})][S_{PO_4}/(S_{PO_4} + K_{S,PO_4})]$$

式中 S_{NH_4} 为氮的浓度，S_{PO_4} 为磷的浓度（正磷酸盐），K_{S,NH_4} 为氮的饱和常数，K_{S,PO_4} 为磷的饱和常数。当氮和磷的浓度很低时，微生物的生长就会延缓。

4.3.6.6 反应速率常数

城市污水微生物好氧处理工艺中反应速率常数和化学计量系数的范围可见表 4.6。不同的参数（化学计量常数或反应速率系数）间存有相关性（来源相同或工艺条件相似），选用时须注意其相关性，不能从表 4.6 中任意选择数据用作某实际废水处理工艺的参数。表 4.7 为一组具有相关性的参数。废水异养菌好氧处理工艺中反应速率常数及化学计量系数须通过间歇或连续实验进行测定，工作量很大。

表 4.6　城市污水中异养好氧转化的反应速率常数（20℃）

参　　数	符　号	单　　位	数　值
最大比生长速率	μ_{max}	d^{-1}	4～8
衰减常数	b	d^{-1}	0.1～0.2
基质饱和常数	$K_{S,COD}$	$gCOD/m^3$	5～30
氧饱和常数	K_{S,O_2}	gO_2/m^3	0.5～1
最大产率常数	$Y_{max,H}$	COD/gCOD	0.5～0.7
μ_{max}，k_h，b 的温度系数	κ	$℃^{-1}$	0.06～0.10
pH 值系数	K_{pH}		150～250
悬浮态固体的水解常数	k_h	d^{-1}	0.6～1.4
溶解态固体的水解常数	k_h	d^{-1}	3～20
水解常数	k_{hX}	kgCOD(X)/[kgCOD(B)·d]	0.6～1.4
水解饱和常数	K_X	kgCOD(X)/kgCOD(B)	0.02～0.05
氮饱和常数	K_{S,NH_4}	gN/m^3	0.1～0.5
磷饱和常数	K_{S,PO_4}	gP/m^3	0.1～0.2

表 4.7　反应速率常数、化学计量系数以及它们的温度趋势

（$f_p = f_I$，$i_{XB} = f_{B,N}$，$i_{XE} = f_{I,N}$，$\mu_H = \mu_{max}$）

参　数	单　　位	数值(20℃)	数值(10℃)
化学计量系数			
Y_A	gCOD(细胞)/gN	0.24	0.24
Y_H	gCOD(细胞)/gCOD(基质)	0.67	0.67
f_P	无量纲	0.08	0.08
i_{XB}	gN/gCOD(微生物中)	0.086	0.086
i_{XE}	gN/gCOD(内源质量中)	0.06	0.06
动力学参数			
μ_H	d^{-1}	6.0	3.0
K_S	$gCOD/m^3$	20.0	20.0
$K_{O,H}$	gO_2/m^3	0.20	0.20
K_{NO}	$gNO_3^- \text{-} N/m^3$	0.50	0.50
b_H	d^{-1}	0.62	0.62
η_g	无量纲	0.8	0.8
η_h	无量纲	0.4	0.4
k_h	gCOD(缓慢降解)/[gCOD(细胞)·d]	3.0	1.0
K_X	gCOD(缓慢降解)/gCOD(细胞)	0.03	0.01
μ_A	d^{-1}	0.80	0.3
K_{NH}	$gNH_3^- \text{-} N/m^3$	1.0	1.0
$K_{O,A}$	gN/m^3	0.4	0.4
k_S	$m^3/(gCOD \cdot d)$	0.08	0.04

4.4 硝化作用

硝化是一种微生物作用过程，可将废水中的铵转化成亚硝酸盐，再将亚硝酸盐转化成硝酸盐。自然界内只要环境条件宜于硝化细菌生长即可发生硝化作用。硝化作用对于维持土壤、水体或废水生物处理设备中的氧含量有重要意义。

4.4.1 反应方程式

在硝化反应中起作用的微生物是一些自养菌。铵氧化成亚硝酸盐由亚硝化菌完成，亚硝酸盐氧化成硝酸盐由硝化菌完成。

亚硝化菌氧化铵盐的反应为：

$$NH_4^+ + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+ \tag{4.14}$$

$$\Delta G^0(W) = -270kJ/molNH_4^+\text{-}N$$

硝化菌氧化亚硝酸盐的反应为：

$$NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO_3^- \tag{4.15}$$

$$\Delta G^0(W) = -80kJ/molNO_2^-\text{-}N$$

进行硝化作用的细菌生长速率较低，原因是铵盐和亚硝酸盐被氧化时能量产率较低。生物处理硝化作用中硝化菌与亚硝化菌生长速率较低是须注意的问题。

大部分硝化细菌都是自养菌，利用二氧化碳作为细胞碳源。微生物在硝化作用时，二氧化碳同时转变为细胞 $C_5H_7O_2N$。对于铵态氮的氧化，反应式为：

$$15CO_2 + 13NH_4^+ \longrightarrow 10NO_2^- + 3C_5H_7O_2N + 23H^+ + 4H_2O \tag{4.16}$$

对于亚硝酸盐的氧化，反应式为：

$$5CO_2 + NH_4^+ + 10NO_2^- + 2H_2O \longrightarrow 10NO_3^- + C_5H_7O_2N + H^+ \tag{4.17}$$

若表观产率常数 Y_{obs,NH_4^+} 和 Y_{obs,NO_2^-} 已知，则可根据上述方程计算

硝化作用中微生物的生成量。

比较式（4.14）和式（4.16），并利用碳酸盐解离平衡方程（注意氮、氧以及碳的氧化态有所不同），若 $Y_{obs,NH_4}=0.1$gVSS/gNH_4^+-N（$=0.14$gCOD/gNH_4^+-N），可得亚硝化菌作用下铵氮的氧化反应方程：

$$80.7NH_4^+ + 114.55O_2 + 160.4HCO_3^- \longrightarrow$$

$$C_5H_7NO_2 + 79.7NO_2^- + 82.7H_2O + 155.4H_2CO_3 \quad (4.18)$$

上式表明，通过转化 $80.7\times14=1129.8$（gNH_4^+-N），能生成113g细胞。因此，产率常数为 $113\div1129.8=0.10$（gVSS/gNH_4^+-N）。

例 4.4 用gCOD/gNH_4^+-N表示亚硝化菌的产率常数。

解：由于1g细胞相当于1.42gCOD，因此113g亚硝化菌（$C_5H_7O_2N$）相当于COD克数为1.42gCOD/g细胞×113g细胞，则产率常数为：

1.42gCOD/g细胞×113g细胞÷1129.8gNH_4^+-N=0.14gCOD/gNH_4^+-N

比较式（4.15）和式（4.17），并利用碳酸盐解离平衡方程，若 $Y_{obs,NO_4}=0.06$gVSS/gNO_2^--N，可得硝化菌作用下铵氮的氧化方程：

$$134.5NO_2^- + NH_4^+ + 62.25O_2 + HCO_3^- + 4H_2CO_3 \longrightarrow$$

$$C_5H_7O_2N + 134.5NO_3^- + 3H_2O \quad (4.19)$$

根据式（4.18）和式（4.19），可得硝化作用的总反应式：

$$NH_4^+ + 1.86O_2 + 1.98HCO_3^- \longrightarrow$$

$$0.02C_5H_7O_2N + 0.98NO_3^- + 1.88H_2CO_3 + 1.04H_2O \quad (4.20)$$

例 4.5 试计算总硝化过程的耗氧量。

解：（1）从式（4.20）可知，氧化1mol NH_4^+ 耗氧1.86mol O_2，按质量计算有：

(1.86mol×32gO_2/mol)÷(1mol×14gNH_4^+-N/mol)=4.25gO_2/NH_4^+-N

即化学计量系数 $v_{NH_4^+,O_2}=4.25$。

（2）同理，生成NO_3^--N的耗氧量为：

$(1.86mol \times 32gO_2/mol) \div (0.98mol \times 14gNO_3^- \text{-}N/mol)$

$= 4.34gO_2/gNO_3^- \text{-}N$

(3) 由式 (4.14) 和式 (4.15) 可得:

$$NH_4^+ + 2O_2 \longrightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$$

生成 NO_3^--N 的耗氧量为:

$(2mol \times 32gO_2/mol) \div (1mol \times 14gNO_3^- \text{-}N/mol) = 4.57gO_2/gNO_3^- \text{-}N$

氧化 NH_4^+-N 的耗氧量同样为 $4.57gO_2/gNH_4^+$-N。

比较 (2) 与 (3), 可见 (2) 中生成 $1gNO_3^-$-N 耗氧量的计算结果小于 (3) 中的结果。原因是在 (2) 的反应中有微生物参与, 而在 (3) 中为纯化学反应。

将铵盐氧化成亚硝酸盐分几步进行:

$$NH_4^+ \xrightarrow{a} NH_2OH \xrightarrow{b} ? \longrightarrow NO_2^- \longrightarrow NO_3^-$$

羟胺和亚硝酸盐之间的中间产物尚不清楚。步骤 a 和 b 会被硫脲和肼抑制。在活性污泥呼吸试验或 BOD 测试中使用 1 mg/kg 硫脲可抑制硝化作用。将亚硝酸盐氧化成硝酸盐为单一步骤。

4.4.2 碱度

硝化作用会降低水中碱度。比较式 (4.18) 和式 (4.19), 可见铵氮转化成亚硝态氮的过程是影响碱度的主要步骤。由式 (4.18) 可知, 将 1mol NH_4^+ 氧化成 NO_2^--N 约消耗 2mol HCO_3^-, 相当于 2 当量碱度。软水的 pH 值一般较低, 碱度不够, 硝化作用难以进行。

例 4.6 城市污水总氮含量为 $50gN/m^3$, 其中约 $30gN/m^3$ 被硝化, 问碱度消耗量是多少。

解: 碱度消耗量 $\Delta TAL = 30gN/m^3 \div 14gN/mol \times 2$ 当量碱度/mol

$= 4.29$ 当量碱度/m^3

废水的碱度一般小于 5 当量/m^3, 因此为保证硝化作用须加入石灰或通过反硝化以增加水中碱度。

4.4.3 反应动力学

硝化过程动力学可用 Monod 方程描述, 如式 (4.9) 所示。饱

和常数 $K_{S,NH_4,A}$和 $K_{S,NO_2,A}$的数值很小（见表 4.10）。计算时，可将硝化过程视为单一步骤反应，并使用表 4.10 中的动力学常数。

4.4.4 环境因素

影响硝化过程的环境因素是基质浓度、温度、溶解氧浓度、pH 值以及抑制物质含量。如前所述，铵氮的氧化是整个硝化反应速率的决定步骤。只有在过程不稳定，如负荷变化、过程启动或停止或发生操作故障时，亚硝态氮才会在废水中累积起来。

4.4.4.1 温度

温度对硝化过程速率的影响类似于对异养菌好氧生长的影响，如式（4.11）所示。该方程适用温度为 10～22℃。温度较高时（30～35℃），硝化细菌的生长速率保持恒定，与温度变化无关；温度在 0～10℃或 35～40℃时，硝化细菌的生长速率会下降至 0，见图 4.6。

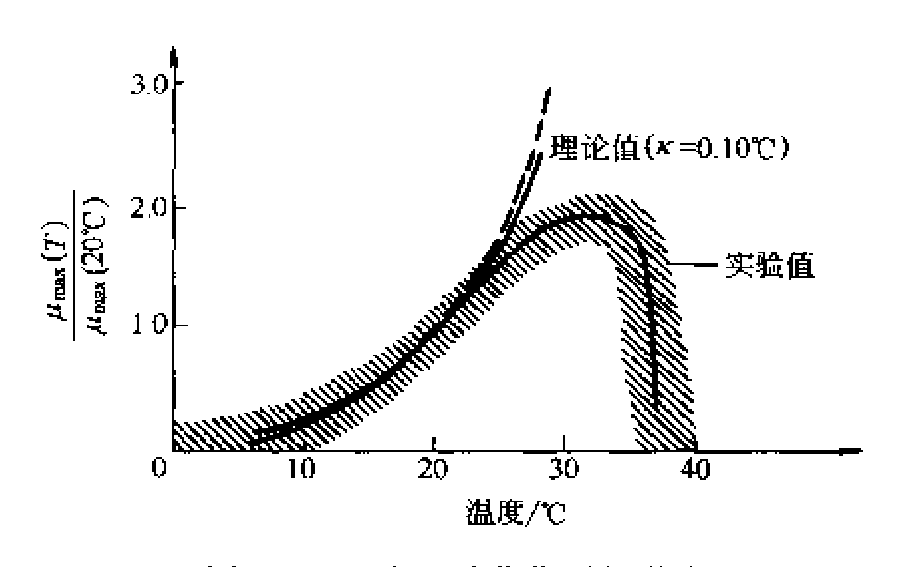


图 4.6 温度对硝化作用的影响

同其他细菌类似，硝化细菌对温度的突变十分敏感，如图 4.7 所示。温度迅速升高时（几小时内），硝化细菌的生长速率会低于计算值；温度的突然下降会使硝化细菌的生长速率低于图 4.6 的曲线值；在 50～60℃，硝化过程就不能进行。

4.4.4.2 溶解氧浓度

水中溶解氧浓度较低时，硝化细菌的生长速率会显著下降，比异养菌生长与溶解氧的关系更为密切。硝化细菌的生长速率也可用 Monod 方程表示，方程形式与式（4.13）类似，该 Monod 方程的

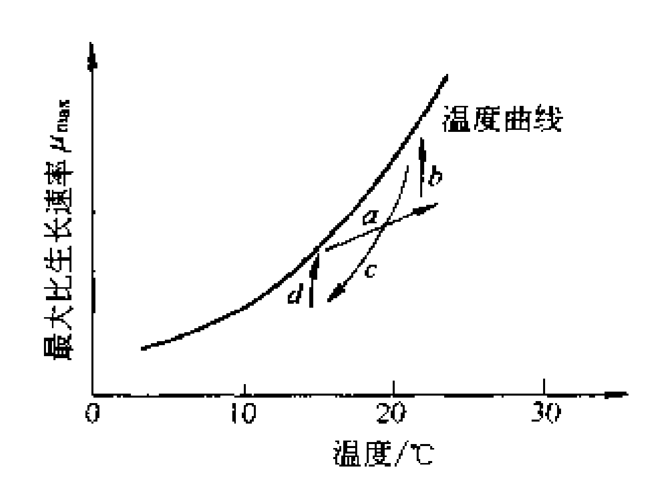


图 4.7 温度对硝化细菌最大比生长速率的影响

a—突变（15→25℃）；*b*—缓慢适应；*c*—突变（25→15℃）；*d*—缓慢适应

饱和常数可见表 4.10。在活性污泥过程中，溶解氧的分布状况对硝化过程速率至关重要。因此，污泥絮体的大小、废水基质浓度与流量、温度等将决定过程内硝化作用的强弱。溶解氧浓度较高时，例如在纯氧曝气活性污泥过程中溶解氧含量高达 60g/m^3 时，硝化过程依然可以进行。

4.4.4.3 pH 值

硝化过程的进行与 pH 值有关，最佳 pH 值范围为 8～9，如图 4.8 所示。由于硝化过程反过来会影响 pH 值，所以在污泥絮体或生物膜中的 pH 值要比液相中的 pH 值低。

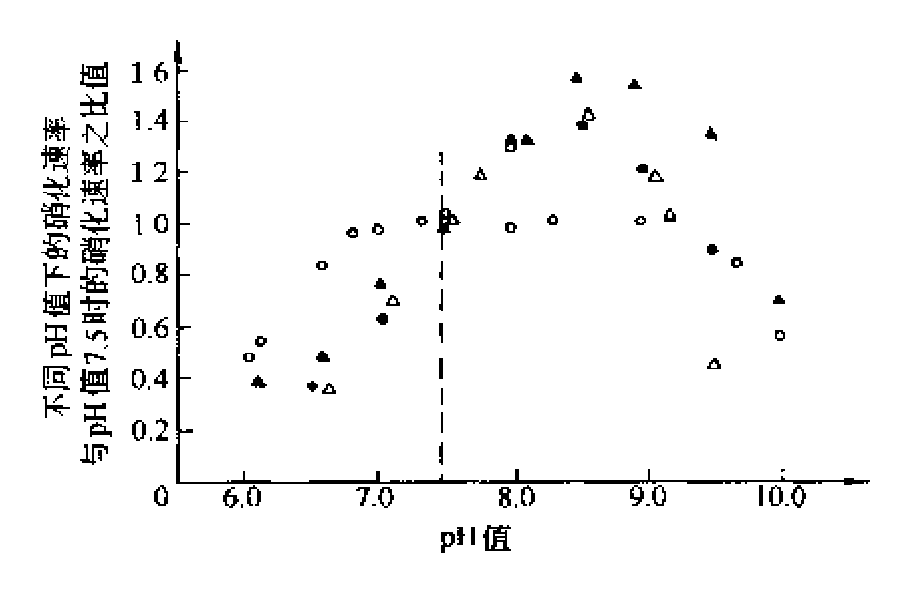


图 4.8 pH 值对硝化作用速率的影响

硝化过程与 pH 值的相关性可能与 pH 值对过程内一些化学平衡的影响有关。例如，pH 值可影响氨或亚硝酸的化学平衡，而游离氨和亚硝酸盐对亚硝化菌和硝化菌的生长有抑制作用。但也有报道认为一定浓度的游离氨和亚硝酸盐可作为硝化细菌的食物。因此，同一化合物组分既可以作为微生物的食物也可抑制微生物的生

长，视其浓度而定，如图 4.9（a）~图 4.9（c）所示。值得注意的是，硝化过程受到部分抑制会使硝化过程的速率降低，但硝化作用的程度不一定会下降。因此，在设计废水硝化处理过程时须考虑到 pH 值的抑制作用，选用较大体积的设备，以便在硝化速率下降时有足够的停留时间。

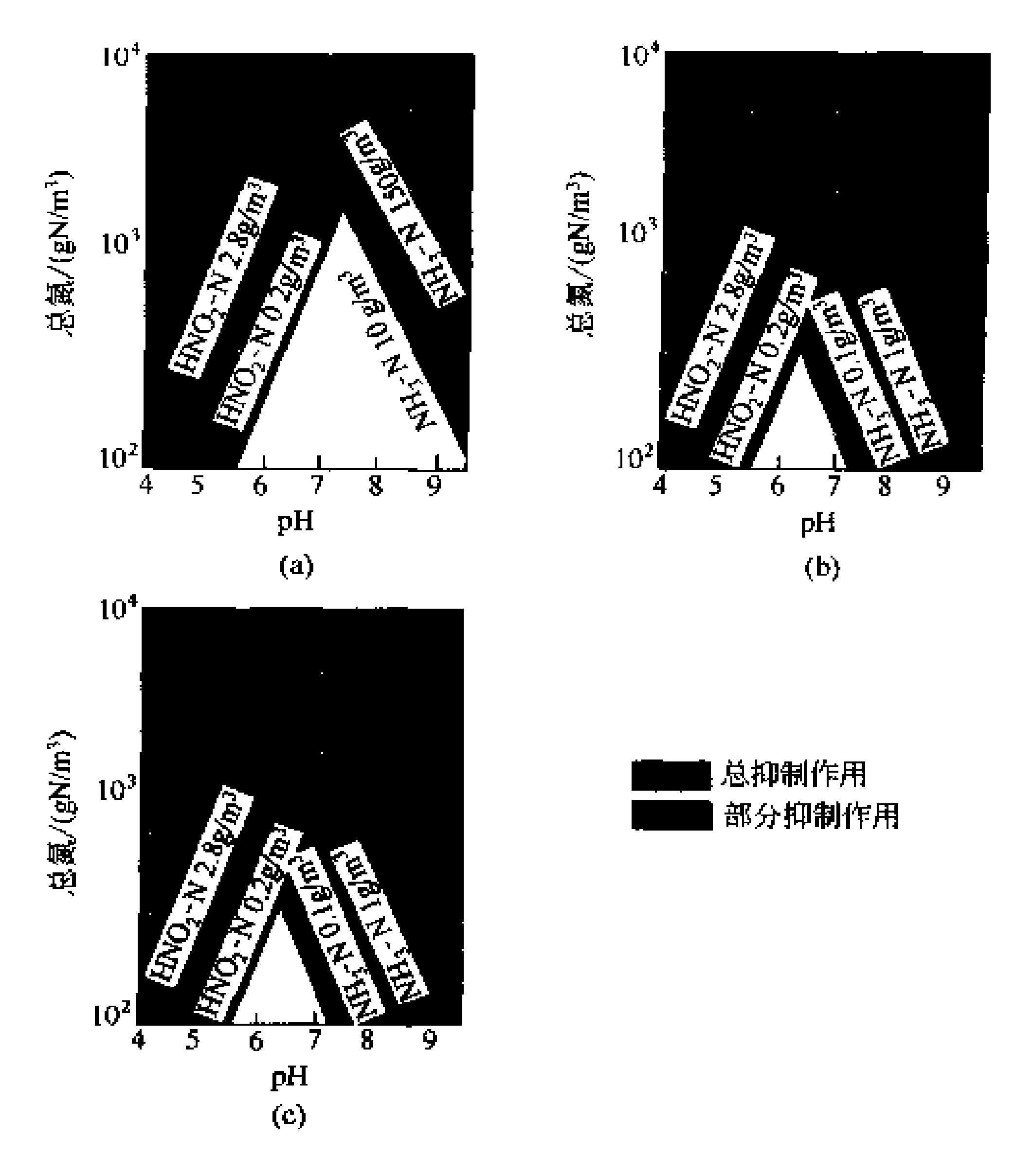


图 4.9　硝化过程与 pH 值的相关性

（a）氨与亚硝酸对亚硝化菌的抑制作用；

（b）氨与亚硝酸对硝化菌的抑制作用；

（c）氨、亚硝酸与 pH 值对硝化作用的抑制

4.4.4.4　抑制物质

许多物质会抑制活性污泥过程中的硝化作用。若硝化过程设计

时没有考虑抑制物质的影响，则一定程度的抑制作用有可能使硝化反应完全停止。从开始抑制到硝化作用停止需要几星期时间。硝化过程最终停止的原因，是硝化细菌从过程中被逐渐淘汰，不是硝化细菌被有毒物质 100% 地抑制。一般而言，硝化细菌受有毒物质的抑制与其他细菌类似。金属也会对硝化过程产生抑制作用，如表 4.8 所示。由表 4.8 可见，在纯培养液反应系统中金属对硝化过程的抑制与在活性污泥系统中有明显差别。在活性污泥中，硝化细菌对金属的抑制同样很敏感；但金属在纯培养液中是离子态，而在活性污泥中可以为吸附态或络合态，对硝化细菌的作用活性相差较大，因而活性污泥中的硝化细菌比在纯培养液中可承受较高金属离子浓度。有机硫化物、苯胺、酚和氰化物等有机化合物对硝化过程有明显抑制作用，如表 4.9 所示。

表 4.8　金属对硝化过程的抑制作用

金　　属	浓度/(g/m^3)	效　　应
Cu	0.05～0.56	抑制亚硝化细菌的活性(纯营养液)
	4	在活性污泥中无明显抑制
	150	活性污泥中硝化作用抑制 75%
Ni	>0.25	抑制亚硝化细菌生长(纯营养液)
Cr^{3+}	>0.25	抑制亚硝化细菌生长(纯营养液)
	118	活性污泥中硝化作用抑制 75%
Zn	0.08～0.5	抑制亚硝化细菌生长(纯营养液)
Co	0.08～0.5	抑制亚硝化细菌生长(纯营养液)

表 4.9　硝化过程的抑制作用

化　合　物	分　子　式	相对分子质量	抑制氨氧化作用 75% 的最小浓度	
			/(mg/L)	/(mol/L)
硫脲	$(NH_2)_2CS$	76	0.076	1×10^{-6}
硫代乙酰胺	CH_3CSNH_2	75	0.53	7×10^{-6}
氨基硫脲	$NH_2NHCSNH_2$	91	0.18	2×10^{-6}
异硫氰酸甲酯	CH_3NCS	73	0.8	1.1×10^{-5}
异硫氰酸烯丙酯	$CH_2{=}CHCH_2NCS$	99	1.9	1.9×10^{-5}
二硫代草酰胺	$NH_2CSCSNH_2$	120	1.1	9.2×10^{-6}

续表

化合物	分子式	相对分子质量	抑制氨氧化作用75%的最小浓度	
			/(mg/L)	/(mol/L)
硫氰酸钾	$KCNS$	97	300	3.1×10^{-2}
甲基二硫代氨基甲酸钠	$CH_3NHCSSNa$	129	0.9	7×10^{-6}
二甲基二硫代氨基甲酸钠	$(CH_3)_2NCSSNa$	143	13.6	9.5×10^{-5}
二甲基二硫代氨基甲酸二甲基铵	$(CH_3)_2NCSSNH_2(CH_3)_2$	166	19.3	11.6×10^{-5}
环戊烷亚甲基二硫代氨基甲酸钠	$C_5H_8{=}CHNHCSSNa\cdot 2H_2O$	219	23	10.5×10^{-5}
环戊烷亚甲基二硫代氨基甲酸基哌镒	$C_5H_8{=}CHNHCSSNH_2C_5H_{10}$	246	57	2.3×10^{-4}
硫酸甲基硫脲	$[NH_2C(NH)SCH_3]_2\cdot H_2SO_4$	278	6.5	2.3×10^{-5}
盐酸苄基硫脲	$[NH_2C(NH)SCH_2(C_6H_5)]\cdot HCl$	203	49	2.4×10^{-4}
硫化四甲基福美双	$(CH_3)_2NCSSCSN(CH_3)_2$	208	16	7.5×10^{-5}
二硫化四甲基福美双	$(CH_3)_2NCSSSCSN(CH_3)_2$	240	30	1.2×10^{-4}
巯基苯并噻唑	C_7H_4NSSH	167	3	1.8×10^{-5}
二硫化苯并噻唑	$C_{14}H_8N_2S_4$	332	38	1.2×10^{-4}
酚	C_6H_5OH	94	5.6	6×10^{-5}
邻甲酚	$CH_3(C_6H_4)OH$	107	12.8	1.2×10^{-4}
间甲酚	$CH_3(C_6H_4)OH$	107	11.4	1.06×10^{-4}
对甲酚	$CH_3(C_6H_4)OH$	107	16.5	1.53×10^{-4}
苯胺	$C_6H_5NH_2$	93	7.7	8.3×10^{-5}
2,4-二硝基苯酚	$C_6H_4(NO_2)_2$	184	460	2.5×10^{-3}
烯丙醇	$CH_2{=}CHCH_2OH$	58	19.5	3.4×10^{-4}
烯丙基氯	$CH_2{=}CHCH_2Cl$	76.5	180	2.4×10^{-3}
烯丙基醚	$(CH_2{=}CHCH_2)_2O$	98	100	1×10^{-3}
氰化钠	$NaCN$	27	0.65	2.4×10^{-5}
N,*N*-二甲基邻亚硝基苯胺	$(CH_3)_2N(C_6H_4)NO$	150	19	1.3×10^{-5}
碳酸胍	$[(NH_2)_2C{=}NH]H_2CO_3$	180	16.5	9.2×10^{-4}
二苯基胍	$(C_6H_5NH)_2C{=}NH$	211	50	2.5×10^{-4}
缩二胍	$NH_2C(=NH)NHC(=NH)NH_2$	101	50	5×10^{-4}
双氰胺	$NH_2C(NH)NHCN$	84	250	3×10^{-3}

续表

化合物	分子式	相对分子质量	抑制氨氧化作用75%的最小浓度	
			/(mg/L)	/(mol/L)
甲基吲哚	$C_8H_6NCH_3$	131	7.0	5.3×10^{-5}
盐酸马钱子碱	$C_{21}H_{22}O_2N_2HCl\cdot2H_2O$	407	175	4.3×10^{-4}
2-氯-6-三氯甲基吡啶	$C_5H_3NCl(CCl_3)$	231	100	0.43×10^{-3}
尿烷	$NH_2COOC_2H_5$	89	1780	2×10^{-2}
EDTA	$[CH_2N(CH_2COOH)_2]_2$	292	350	1.2×10^{-3}
肼	NH_2NH_2	32	58	1.8×10^{-3}
盐酸甲胺	CH_3NH_2HCl	67.5	1550	2.3×10^{-2}
三甲胺	$N(CH_3)_3$	59	118	2×10^{-3}
叠氮化钠	NaN_3	65	23	3.6×10^{-4}
亚甲蓝	$C_{16}H_{18}N_3SCl\cdot3H_2O$	373.5	100	3×10^{-4}
二硫化碳	CS_2	76	35	0.46×10^{-3}
乙醇	C_2H_5OH	46	2400	5×10^{-2}
丙酮	CH_3COCH_3	58	2000	3.5×10^{-2}
三氯甲烷	$CHCl_3$	119.4	18	1.5×10^{-4}
8-羟基喹啉	C_9H_6NOH	145	72.5	5×10^{-4}
链霉素	$C_{21}H_{39}N_7O_{12}$	581.6	400	6.9×10^{-4}

若硝化细菌同时受几种抑制物质作用，则每种物质对硝化过程的抑制比单独作用时要强（协同效应）。

4.4.4.5 反应速率常数

表 4.10 列出了硝化细菌的反应速率常数。

4.10 20℃时硝化反应的速率常数

参数	符号	单位	数值		
			亚硝酸细菌	硝酸细菌	总过程
最大比生长速率	$\mu_{max,A}$	d^{-1}	0.6～0.8	0.6～1.0	0.6～0.8
饱和常数	$K_{S,NH_4,A}$	$g/m^3NH_4^+$-N	0.3～0.7	0.8～1.2	0.3～0.7
	$K_{S,O_2,A}$	g/m^3O_2	0.5～1.0	0.5～1.5	0.5～1.0
最大产率系数	$Y_{max,A}$	$gVSS/gNO_3^-$-N	0.10～0.12	0.05～0.07	0.15～0.20
衰减系数	b_A	d^{-1}	0.03～0.06	0.03～0.06	0.03～0.06
$\mu_{max,A}$，b_A 的温度常数	κ	℃$^{-1}$	0.08～0.12	0.07～0.10	0.08～0.12

4.5 反硝化

反硝化作用是指微生物将硝态氮转化为气态氮，过程中硝酸盐为氧化剂：

$$A_{red} + NO_3^- \longrightarrow A_{ox} + \frac{1}{2}N_2$$

该过程称为缺氧过程。反硝化在自然界中普遍存在，只要存在硝酸盐，同时溶解氧含量很低或无氧，反硝化过程即可进行。大部分反硝化菌是兼性菌，若存在溶解氧，则氧即作为氧化剂，而反硝化过程会被削弱。

许多常见的细菌都能改变自身的代谢方式，从利用溶解氧作为氧化剂转变到利用硝酸盐作为氧化剂。反硝化菌在有、无溶解氧条件下的反应历程基本相同，不同之处是反应最后一步硝酸盐或亚硝酸盐还原酶起作用。反硝化菌“选择”溶解氧还是硝酸盐作为氧化剂，同氧或硝酸盐之间的氧化还原电位有关。若氧和硝酸盐同时存在，反硝化菌细胞色素会较多地利用溶解氧进行代谢，而反硝化过程即难以进行。反硝化也称为分解性硝酸盐还原，其过程为分步进行，如图 4.10 所示。

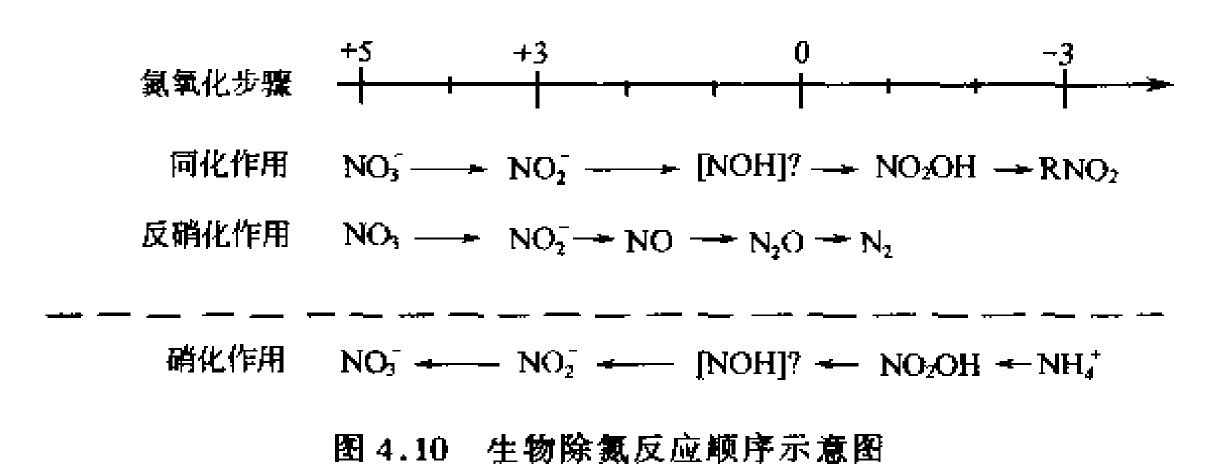


图 4.10 生物除氮反应顺序示意图

反硝化过程的中间产物多有毒性，如亚硝酸盐（NO_2^-）、一氧化氮（NO）、一氧化二氮（N_2O）等，中间产物的数量一般为全部产物的千分之一左右。亚硝酸盐能抑制微生物生长，可用作防腐剂。一氧化氮在空气中能转变为二氧化氮，存在于汽车尾气中。一

氧化二氮可用作麻醉剂，是一种温室气体。这些反硝化过程的中间产物在表层土壤中均能生成，如果反硝化过程缺乏足够的营养物，或者过程动态范围较大，此时中间产物的数量会有所增加。

4.5.1 反应方程式

反硝化细菌利用废水中的有机物作为能源和碳源。其产能过程可用以下半电池反应表示：

$$\frac{1}{70}C_{18}H_{19}O_9N+\frac{2}{5}H_2O \longrightarrow \frac{17}{70}CO_2+\frac{1}{70}HCO_3^-+\frac{1}{70}NH_4^++H^++e$$

$$\Delta G^0(W)=-32kJ/e\text{-}eqV$$

及

$$\frac{1}{10}N_2+\frac{3}{5}H_2O \longrightarrow \frac{1}{5}NO_3^-+\frac{6}{5}H^++e$$

$$\Delta G^0(W)=+71kJ/e\text{-}eqV$$

合并上两式可得：

$$\frac{1}{70}C_{18}H_{19}O_9N+\frac{1}{5}NO_3^-+\frac{1}{5}H^+ \longrightarrow$$

$$\frac{1}{10}N_2+\frac{17}{70}CO_2+\frac{1}{70}HCO_3^-+\frac{1}{70}NH_4^++\frac{1}{5}H_2O$$

$$\Delta G^0\ (W)\ =-103kJ/e\text{-}eqV$$

每电子当量反应所产生的103kJ 能量部分以热量形式耗散部分用于微生物生长。

4.5.2 产率常数

若反硝化反应的全部能量都用于微生物生长，则反硝化过程的最大产率常数可取 0.47kg 微生物/kg 有机物，该数值近似于好氧异养转化的产率常数（0.5kg 微生物/kg 有机物）。若反硝化过程同时有硝化作用（铵氮同化），则反应方程式为：

$$0.61C_{18}H_{19}O_9N+4.54NO_3^-+0.39NH_4^++4.15H^+ \longrightarrow$$

$$C_5H_7O_2N+2.27N_2+5.98CO_2+5.15H_2O \quad (4.21)$$

若反硝化过程仅同化硝酸盐（无硝化作用），反应方程式（4.22）与式（4.21）差别不大：

$$0.68C_{18}H_{19}O_9N+4.89NO_3^-+4.89H^+ \longrightarrow$$

$$C_5H_7O_2N+2.27N_2+6.70CO_2+5.12H_2O \quad (4.22)$$

但最大产率常数已经发生改变，此处仅为 0.44kg 微生物/kg 有机物。如果存在铵盐，则细菌通常利用铵盐作为氮源。

例 4.7 用反硝化菌在无铵情况下降解酚 C_6H_6O。若微生物组成为 $C_6H_8O_2N$，试写出此过程中包括微生物生长在内的反应方程式［表观产率常数 Y_{obs} = 1.2kgCOD（细胞）/kg 酚］。

解：(1) 计算微生物的 COD 值：根据

$$C_6H_8O_2N + 6.25O_2 + H^+ \longrightarrow 6CO_2 + NH_4^+ + 2.5H_2O$$

可知氧化 1mol 微生物需 6.25molO_2，即 1mol 微生物相当于 6.25molCOD。

(2) 计算表观产率常数 Y_{obs}（molCOD/mol 酚）：根据 Y_{obs} = 1.2kgCOD（X）/kg 酚，可知

$$Y_{obs} = [1200g/(32g/molCOD)]/[1000g/(94g/mol 酚)]$$
$$= 3.53molCOD/mol 酚$$

(3) 计算表观产率常数 Y_{obs}（mol 微生物/mol 酚）：

(3.53molCOD/mol 酚)/(6.25molCOD/mol 微生物) = 0.56mol 微生物/mol 酚

(4) 写出反应方程式：

$$C_6H_6O + \cdots \longrightarrow 0.56C_6H_8O_2N + 2.64CO_2 + \cdots$$

C_6H_6O 中碳的总氧化态相当于 −4，$0.56C_6H_8O_2N$ 中碳的总氧化态相当于 −0.56，$2.64CO_2$ 中碳的总氧化态相当于 +10.56，故碳氧化态变化相当于（+10.56）+（−0.56）−（−4）= +14.0。由于同一方程中元素氧化态的变化总合为 0，故硝酸盐的氧化态的变化须相当于 −14。根据上式可知，0.56mol 微生物 $C_6H_8O_2N$ 中的 N 从 0.56molNO_3^- 中获得，因此氧化态相应变化为 0.56 × [(+5)−(−3)] = 4.48。其余氧化态（14.0 − 4.48 = 9.52）由反硝化过程补偿，即 NO_3^- 在变为 N 时氧化态下降 5，需 9.52÷5 = 1.90mol 碳进行补偿。因此可得下列方程：

$$C_6H_6O + (1.90 + 0.56)NO_3^- + \cdots \longrightarrow$$
$$0.56C_6H_8O_2N + 2.64CO_2 + 0.95N_2 + \cdots$$

配平电荷可以得到最终的方程式：

$$C_6H_6O + 2.46NO_3^- + 2.46H^+ \longrightarrow$$

$$0.56C_6H_8O_2N + 2.64CO_2 + 0.95N_2 + 1.98H_2O$$

由本例题可知，在有机物反硝化过程中硝态氮不是全部转变成气态氮，其中部分会被微生物同化，成为微生物体内的组分，本题中硝态氮总量中有（$0.56 \div 2.46$）$\times 100\% = 23\%$（mol）的硝态氮进入微生物体内。

4.5.3 营养物

反硝化菌所需的营养物质与好氧异养微生物类似。但反硝化菌在有铵氮和硝态氮存在时常以铵作为氮源。城市污水营养物质含量一般充足，工业废水有可能缺磷。

4.5.4 碱度

反硝化作用会增加水中的碱度。每转化 1mol 硝酸盐会产生 1 当量的碱度，如式（4.21）所示。若以铵氮作为氮源，则同化 1mol 铵氮会降低 1 当量碱度。从式（4.20）可以知道，碱度的产生量为 4.15 当量碱度/4.54molNO_3^--N，即 0.91 当量碱度/molNO_3^--N。

例 4.8 若废水以式（4.21）进行反硝化，废水初始碱度 TAL_1 为 4.1 当量/m^3，硝态氮转化量为 25gNO_3^--N/m^3，试求废水经过反硝化作用后的碱度 TAL_3。

解：反硝化 25gNO_3^--N/m^3 相当于 25gNO_3^--N/m^3 ÷ 14g NO_3^--N/mol = 1.79mol/m^3。因转化 1mol 硝态氮可产生 0.91 当量碱度，因此碱度变化量 ΔTAL 为：ΔTAL = 0.91 当量碱度/mol NO_3^--N × 1.79molNO_3^--N/m^3 = 1.63 当量/m^3，因此：

$$TAL_3 = TAL_1 + \Delta TAL = 4.1 + 1.6 = 5.7 \text{（当量碱度/}m^3\text{）}$$

4.5.5 反应动力学

微生物生长动力学一般用 Monod 方程描述，见式（4.9），其中基质为对微生物生长起控制作用的物质。由于硝态氮不是微生物生长的控制基质，在微生物同化中硝态氮浓度的下降一般用零级反应描述，如式（4.10）所示。

若在反硝化过程中加入一些其他基质，如乙酸或甲醇，一般会弱化控制基质对微生物生长的控制作用，降低反硝化过程速率。若直接使用废水有机物作为基质，一般也会弱化反硝化速率。但若过程缺少基质，则反硝化过程会停止进行。

反硝化过程硝态氮的去除速率可用下式表示：

$$r_{V,S}=(\mu_{max}/Y_{max})[S_{NO_3}/(S_{NO_3}+K_{S,NO_3})][S/(S+K_S)]X_B \tag{4.23}$$

式中 $S_{NO_3}/(S_{NO_3}+K_{S,NO_3})$ 为硝态氮浓度影响因子，K_{S,NO_3}为硝态氮饱和常数，S 为产能基质浓度（如废水有机物浓度），K_S 为产能基质饱和常数。

若 $S_{NO_3} \gg K_{S,NO_3}$及 $S \gg K_S$，则式（4.23）可简化成零级速率方程，与硝态氮和产能基质浓度无关：

$$r_{V,S}=(\mu_{max}/Y_{max})X_B$$

在反硝化过程中，硝态氮（电子受体）浓度是受控对象；而在好氧异养过程中，有机化合物（电子供体）浓度是受控对象。

例 4.9 试计算反硝化过程中基质（COD）和硝态氮（NO_3^--N）的去除速率，工艺条件同例 4.7。已知 $\mu_{max}=3d^{-1}$，$Y_{max,COD}=0.50$kgCOD（B）/kgCOD（S），$K_{S,NO_3}=0.1gNO_3^-$-N/m^3，$K_S=20$gCOD/m^3，$X_B=2$kgCOD(B)/m^3，反应器为完全混合曝气池，废水进、出水组分的浓度为：

组　　分	进　　水	出　　水
S_{NO_3}/(gNO_3^--N/m^3)	20	1
S_{COD}/(gCOD/m^3)	200	10

解：(1) 基质 COD 浓度去除速率：利用式（4.23），代入相应数值，可得

$$r_{V,S}=\{3d^{-1}/[0.50kgCOD(B)/kgCOD(S)]\}[1/(1+0.1)][10/(10+20)][2kgCOD(B)/m^3]=3.6kgCOD(S)/(m^3\cdot d)$$

(2) 硝态氮去除速率：由例 4.7 可知，1mol 酚可满足 2.46molNO_3^--N 的反硝化能量需求。根据酚的氧化方程 C_6H_6O+

$7O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 3H_2O$，可知酚的 COD 为 7molCOD/mol 酚。故转化 2.46molNO_3^--N 需 7molCOD(S)，化学计量系数为

$$v_{NO_3,COD} = [7molCOD(S) \times (32gCOD(S)/molCOD(S)]/(2.46molNO_3^- \text{-}N \times 14gNO_3^- \text{-}N/molNO_3^- \text{-}N)$$

$$= 6.50gCOD(S)/gNO_3 \text{-}N$$

$$= 6.50kgCOD(S)/kgNO_3^- \text{-}N$$

因此 $r_{V,S(COD)} = v_{NO_3,COD} r_{V,S(NO_3)}$ 或 $r_{V,S(NO_3)} = r_{V,S(COD)} / v_{NO_3,COD}$。

对于硝态氮的去除速率，可得：

$$r_{V,S(NO_3)} = [3.6kgCOD(S)/(m^3 \cdot d)]/[6.50kgCOD(S)/1kgNO_3^- \text{-}N]$$

$$= 0.55kgNO_3^- \text{-}N/(m^3 \cdot d)$$

$$= 23gNO_3^- \text{-}N/(m^3 \cdot h)$$

硝态氮去除与反硝化菌生长的关系可用硝态氮的最大产率系数表示：

$$Y_{max,NO_3} = Y_{max,COD} v_{NO_3,COD} = 0.5 \times 6.50$$

$$= 3.25(kgCOD(B)/kgNO_3^- \text{-}N)$$

根据求得的 Y_{max,NO_3} 及式（4.23）也可以求得 $r_{V,S(NO_3)}$。

4.5.6 环境因素

4.5.6.1 能源（基质）

反硝化菌能利用的能源很广泛，包括无机物。表 4.11 列出了一些反硝化菌的能源物质，其中废水或污泥中的有机物可看为内部能源。啤酒酿造废水、甲醇和乙酸是反硝化过程应用较多的碳源和能源。

表 4.11 反硝化过程产能化合物

丙酮	糖蜜
新闻纸	甲烷
氢（饮用水）[①]	甲醇[①]
啤酒酿造废水[①]	橄榄油
乙酸[①]	废水中的有机物[①]
乙醇（饮用水）[①]	原生糖浆
葡萄糖	木屑
樱桃果汁	硫

① 广泛应用的基质。

例 4.10 乙酸可用作反硝化过程的能源与碳源。若该反硝化过程单独进行，则其表观产率系数要高于在硝化-反硝化混合过程中的表观产率系数。一般可假设表观产率系数为0.5kgCOD(B)/kgCOD(S)，相应于 0.38kg 微生物/kgHAc（可以根据微生物 $C_5H_7O_2N$ 和乙酸 $C_2H_4O_2$ 的氧化方程式进行计算，见例 4.2）。试分析该过程内碱度的变化。

解：用乙酸作能源与碳源进行的反硝化过程反应式为

$$4.96C_2H_4O_2 + 3.94NO_3^- + NH_4^+ + 2.94H^+ \longrightarrow C_5H_7O_2N + 4.92CO_2 + 1.97N_2 + 9.9H_2O$$

由于在反应中消耗酸度（2.94molH^+），碱度会相应上升，增加量为 2.94 当量碱度/3.94molNO_3^--N，即 0.75 当量碱度/molNO_3^--N。但在反硝化过程开始前，由于所添加的乙酸有 36％在 pH 值 4.5 时被中和，碱度相应下降。已知乙酸添加量为 4.96molHAc/3.94molNO_3^--N，即 1.26molHAc/molNO_3^--N，系统碱度下降量即为 $0.36 \times 1.26 = 0.45$（当量碱度/molNO_3^--N）（数值 36％来源可见例 4.13）。因此该反硝化过程碱度的增加量为 $0.75 - 0.45 = 0.30$（当量碱度/molNO_3^--N）。

废水中作为能源及碳源的有机化合物的种类会影响反硝化过程的速率 $r_{X,S(NO_3)} = r_{V,S(NO_3)}/X_B$，如图 4.11 所示。在甲醇中反硝化菌的生长速率要高于其他有机物，这是因为甲醇易降解，且存在一种能同化甲醇的微生物。原始废水中的有机物作能源时，反硝化菌生长速率较低；反硝化菌利用内源物质为能源时，其生长速率最低。难降解有机物的水解过程速率是反硝化菌生长速率的决定步骤。

4.5.6.2 温度

温度对反硝化过程的影响与对好氧异养过程的影响相似，见式(4.11)。反硝化过程理论上在 50～60℃下也可进行，此时的硝态氮去除速率比 35℃时高 50％，但实际上很少使用。

4.5.6.3 溶解氧

溶解氧会抑制反硝化作用。虽然溶解氧浓度是指与微生物接触

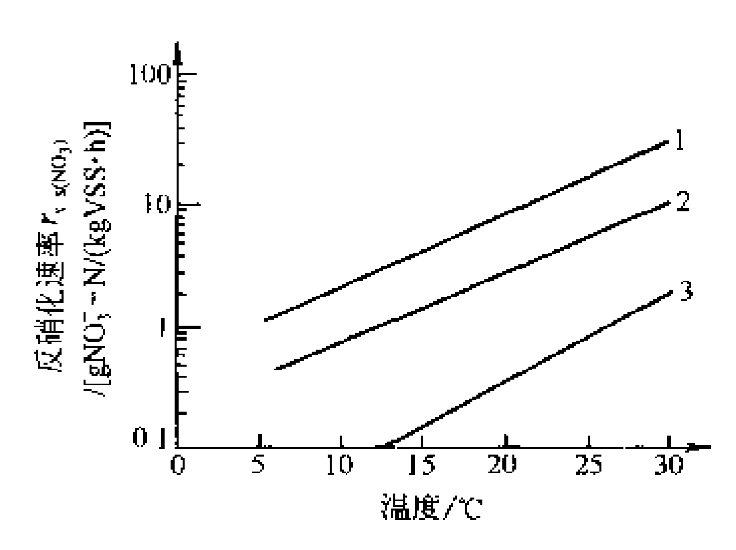


图 4.11 反硝化过程的速率与废水有机物种类的关系

1—甲醇或乙酸；2—原始废水；3—内源碳

的浓度，如微生物絮体或生物膜内的氧浓度，而不只是液相中的氧浓度，但液相溶解氧浓度一般仍用于计算对反硝化菌生长速率的影响，方法是在方程式（4.23）上乘以因式：

$$因式 = K_{S,O_2(NO_3)}/[K_{S,O_2(NO_3)} + S_{O_2}]$$

式中 $K_{S,O_2(NO_3)}$为溶解氧抑制作用“饱和常数”，S_{O_2}为液相中的氧气浓度。

$K_{S,O_2(NO_3)}$值与反应条件有关，活性污泥过程中的 $K_{S,O_2(NO_3)}$值一般小于生物膜过程中。减小活性污泥过程的微生物絮体大小（搅拌强度）也能降低 $K_{S,O_2(NO_3)}$值。在活性污泥模型计算中，反硝化的饱和常数 $K_{S,O_2(NO_3)}$与好氧氧化饱和常数 K_{S,O_2}一般采用相同数值。

4.5.6.4 pH 值

反硝化过程与 pH 值的关系与其他生物过程类似。从图 4.12 可知，反硝化过程的最佳 pH 值是 7～9，具体数值随反应条件而定。由于微生物对给定的 pH 值会逐渐驯化，因此 pH 值的短期影响与长期影响有显著区别。

较低的 pH 值（<7）会对反硝化过程最终产物产生重要影响，因为 pH 值下降时反硝化过程会产生大量含氮氧化物，如 N_2O。

NO 也可产生，但浓度一般不会达到其毒性阈值。

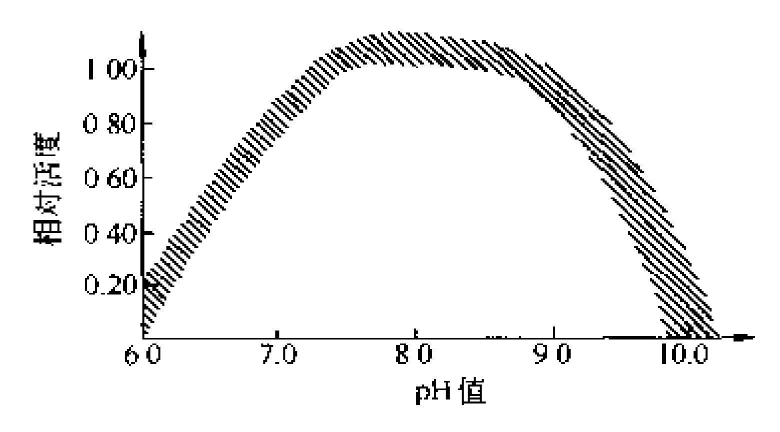


图 4.12 pH 值与反硝化过程的关系

4.5.6.5 速率常数

反硝化反应速率常数可见表 4.12。

表 4.12 反硝化反应速率常数（20℃）

参　　数	符　号	单　　位	范　围
最大比生长速率①	μ_{max}	d^{-1}	3～6
最大比生长速率(甲醇)	μ_{max}	d^{-1}	5～10
衰减常数	b	d^{-1}	0.05～0.10
饱和常数(硝酸盐)	K_{S,NO_3}	gN/m^3	0.2～0.5
饱和常数(氧)	$K_{S,O_2(NO_3)}$	gO_2/m^3	0.1～0.5
饱和常数(甲醇)	$K_{S,MeOH}$	$gCOD/m^3$	5～10
饱和常数①	$K_{S,COD}$	$gCOD/m^3$	10～20
水解常数(悬浮固体)	k_h	d^{-1}	0.15～0.4
水解常数(溶解固体)	k_h	d^{-1}	1～15
水解常数	k_{hX}	kgCOD(X)/(kgCOD(B)·d)	0.15～0.4
水解饱和常数	K_X	kgCOD(X)/kgCOD(B)	0.02～0.05
最大产率常数(甲醇)	Y_{max}	kgCOD/kgCOD	0.5～0.65
最大产率常数①	Y_{max}	kgCOD/kgCOD	0.4～0.6
最大产率常数①	Y_{max}	$kgCOD/kgNO_3^--N$	1.6～1.8
μ_{max}和 b 的温度常数	κ	$℃^{-1}$	0.06～0.12

① 原始废水有机物。

4.6 生物除磷

生物除磷过程是微生物吸收大量磷酸盐的过程。在好氧或缺氧条件下微生物可吸收磷酸盐作为能量储备，在厌氧条件下用以同化

废水有机物，因此生物除磷是一个循环的过程（见图 4.13），细菌在这个过程中释放或吸收磷酸盐。许多微生物能参与该过程，其中不动杆菌除磷效果最好。有些聚磷细菌PAO'S 等也能进行反硝化。

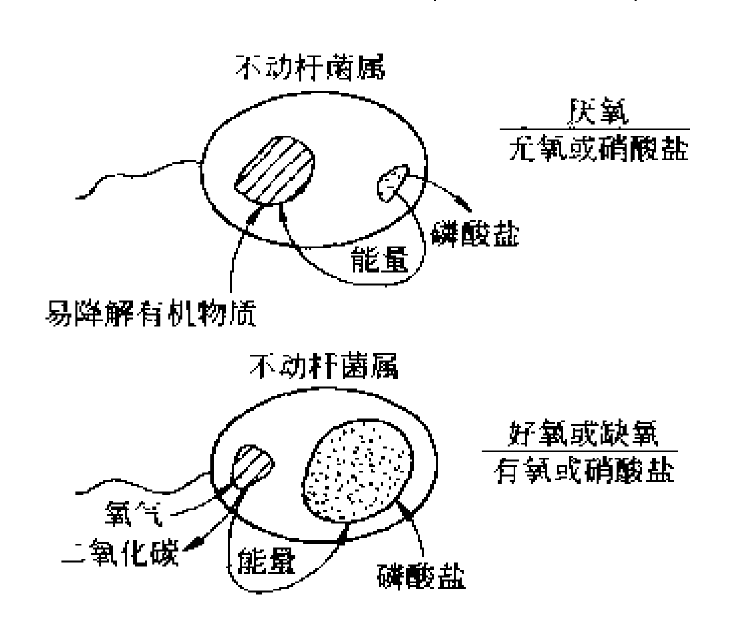


图 4.13 生物除磷循环过程示意图

4.6.1 反应方程式

好氧条件下聚磷酸盐的生成过程可用以下反应式表示：

$$C_2H_4O_2 + 0.16NH_4^+ + 1.2O_2 + 0.2PO_4^{3-} \longrightarrow$$
$$0.16C_5H_7O_2N + 1.2CO_2 + 0.2\underset{\text{聚磷酸盐}}{(HPO_3)} + 0.44OH^- + 1.44H_2O \tag{4.24}$$

式中 1mol$C_2H_4O_2$ 假定可与 0.2molPO_4^{3-} 反应，且表观产率常数取 $Y_{obs,P}=0.4$kgCOD(B)/kgCOD(S)，相当于 0.33kgVSS（微生物）/kg$C_2H_4O_2$。反应中，部分乙酸被微生物同化吸收。在好氧条件下，微生物可以利用存储的乙酸（以 PHB 形式）或游离的乙酸。

在缺氧条件下，基于同样的假定，生物除磷过程可用下式表示：

$$C_2H_4O_2 + 0.16NH_4^+ + 0.2PO_4^{3-} + 0.96NO_3^- \longrightarrow$$
$$0.16C_5H_7O_2N + 1.2CO_2 + 0.2\underset{\text{聚磷酸盐}}{(HPO_3)} + 1.40OH^- + 0.96H_2O + 0.48N_2 \tag{4.25}$$

厌氧条件下聚磷酸盐的分解可用下式表达：

$$\underset{}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{聚磷酸盐}}{(HPO_3)} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{存储有机物}}{(C_2H_4O_2)} + PO_4^{3-} + 3H^+ \quad (4.26)$$

厌氧条件下生物除磷过程中乙酸和磷酸盐浓度的变化可见图 4.14。

例 4.11 某废水含 50g HAc/m^3 和 $10gP/m^3$，试计算生物除磷的除磷量。

解：从式（4.24）可得，在好氧条件下 $v_{HAc,PO_4} = 0.2molP/molHAc$，相当于 0.1gP/gHAc，因此有 $50gHAc/m^3 \times 0.1gP/gHAc = 5gP/m^3$ 可以被除去（相当于 50%除磷率）。

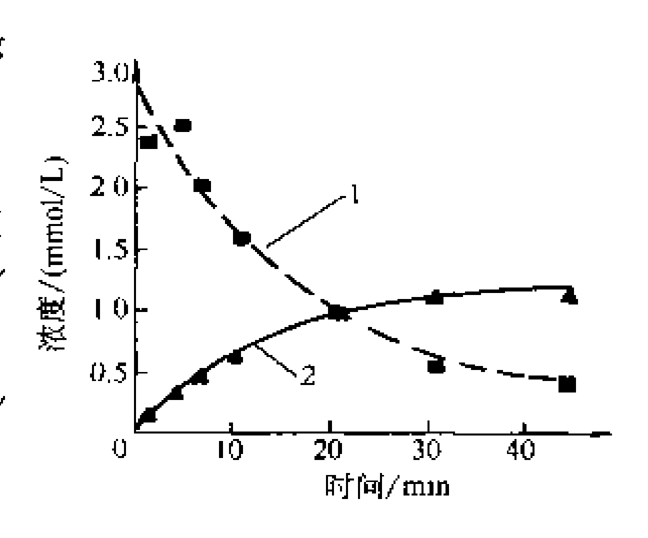


图 4.14 厌氧生物除磷过程中乙酸和磷酸盐浓度的变化

1—乙酸盐；2—磷酸盐

4.6.2 产率常数

聚磷菌的最大产率常数与好氧异养菌相近，数值为0.5～0.6kgCOD(B)/kgCOD(S)。由于聚磷酸盐本身不会耗氧，无 COD，因此如果以 MLSS 表示产率，则聚磷菌的产率常数就要在原来 COD 产率的基础上（聚磷菌 COD 值除以 1.4 即为其 VSS 质量数，再除以 0.7 即为其 MVSS 数）再加上聚磷酸盐的质量。一般聚磷菌最多可包含约 50%的聚磷酸盐（相当于 15%～20%的磷）。若聚磷菌产率常数为 0.5kgCOD（B)/kgCOD(S)，则其 VSS 为 0.5÷1.4 = 0.357kgVSS/kgCOD（S），MLSS 为 0.357 ÷ 0.7 = 0.50kgMLSS/kgCOD(S)。由于聚磷菌含 50%聚磷酸盐，当 MLSS 为 0.5kg 时，聚磷酸盐也为 0.5kg，因此聚磷菌的产率常数为 0.5+0.5= 1.0kgMLSS/kgCOD(S)。故聚磷菌的产率常数范围为 1.0～1.2kgMLSS/kgCOD(S)。

4.6.3 碱度

厌氧条件下聚磷菌释放磷酸盐时会对系统碱度产生轻微影响。由式（4.26）可知，每释放 $1molPO_4^{3-}$ 可产生 $3molH^+$，使碱度下

降 3 当量。但 pH 值为 4.5 时，每释放 1molPO_4^{3-}可结合 2molH^+，生成 2mol$H_2PO_4^-$，使系统碱度增加 2 当量；每消耗 1mol 乙酸会使碱度增加 0.36 当量（详见例 4.13）。因此，每释放 1molPO_4^{3-}产生的碱度变化为$(2+2\times0.36)-3=-0.28$当量，或每消耗 1mol 乙酸会使碱度减少 0.14 当量。

4.6.4 反应动力学

4.6.4.1 厌氧反应

厌氧条件下聚磷菌吸收乙酸的速率可近似用 Monod 方程表示：

$$r_{V,HAc}=k_{HAc}[S_{HAc}/(S_{HAc}+K_{S,HAc})]X_{B,PAO} \tag{4.27}$$

式中 k_{HAc}为乙酸吸收常数；S_{HAc}为乙酸浓度；$K_{S,HAc}$为乙酸去除饱和常数；$X_{B,PAO}$为聚磷菌（PAO）浓度。聚磷菌中全部存储的聚磷酸盐释放完时，聚磷菌吸收乙酸的过程随即停止。

厌氧条件下聚磷菌吸收乙酸、释放磷酸盐的化学计量系数 v_{HAc,PO_4}[2molHAc/molP，见式（4.26）] 可用来计算磷酸盐释放的速率：

$$r_{V,PO_4}=v_{HAc,PO_4}k_{HAc}[S_{HAc}/(S_{HAc}+K_{S,HAc})]X_{B,PAO} \tag{4.28}$$

4.6.4.2 好氧反应

好氧条件下聚磷菌吸收磷的速率也可用 Monod 方程表示：

$$r_{V,PO_4}=(\mu_{max,P}/Y_{max,P})[S_{PO_4}/(S_{PO_4}+K_{S,PO_4})]X_{B,PAO} \tag{4.29}$$

式中 $\mu_{max,P}$为聚磷菌最大比生长速率；$Y_{max,P}$为聚磷菌最大产率常数；S_{PO_4}为磷酸盐浓度；K_{S,PO_4}为磷酸盐饱和常数。

4.6.4.3 缺氧反应

缺氧条件下聚磷菌吸收磷酸盐的速率一般为好氧条件下的 40%～60%。该速率是反硝化聚磷菌缺氧吸收磷酸盐与非反硝化菌缺氧释放磷酸盐的速率之和。

4.6.5 环境因素

聚磷菌对环境因素的响应一般类似于反硝化菌或好氧异养菌对环境因素的响应。为实现聚磷酸盐的吸收累积，需厌氧、好氧条件

交替出现，且在厌氧条件下不存在硝酸盐。

4.6.5.1　厌氧、好氧条件

厌氧条件下可提高反应器压力，有利于聚磷菌生长，使反应器中聚磷菌为优势菌种。

4.6.5.2　硝酸盐

厌氧条件下硝酸盐的存在不利于聚磷菌生长，原因是：

(1) 反硝化作用会去除一些能被聚磷菌吸收存储的易降解有机物，减少了易降解有机物的数量，导致磷的去除量下降。例如，在例 4.10 的反硝化过程中，每去除 $3.94 mol NO_3^-$ 会消耗 4.96molHAc（相当于去除 $1 mol NO_3^-$ 消耗 1.26molHAc）。生物除磷过程会因缺乏易降解有机物而停止进行。

(2) 硝酸盐会影响聚磷菌的新陈代谢，使其不能存储聚磷酸盐。

4.6.5.3　速率常数

聚磷菌的反应速率常数可见表 4.13。

表 4.13　聚磷菌 PAO 的反应速率常数（20℃）

参　数	符　号	单　位	范　围
最大比生长速率	$\mu_{max,PAO}$	d^{-1}	2～4
乙酸的最大产率系数	$Y_{max,PAO}$	kgCOD(B)/kgCOD(HAc)	0.5～0.6
		kgSS/kgCOD(HAc)	0.6～0.8
		kgP/kgCOD(HAc)	0.07～0.10
乙酸的饱和常数	$K_{S,HAc}$	$gHAc/m^3$	2～6
磷酸盐的饱和常数	K_{S,PO_4}	gP/m^3	0.1～0.5
乙酸吸收常数	k_{HAc}	kgCOD(HAc)/(kgCOD(X)·d)	0.5～2
$\mu_{max,PAO}$和 $K_{S,HAc}$的温度系数	κ	$℃^{-1}$	0.01～0.02

4.7　厌氧过程

在这里将厌氧过程定义为过程中既不存在氧也不存在硝酸盐。在这个过程中存在着大量的多种共生微生物，由于其能量条件十分复杂，而且对于许多细菌来说都十分恶劣，以至于无法生存，但是这些细菌在其他情况下仍能生存。

许多细菌是严格厌氧的，因而在设备中不能存在一点氧气，对于甲烷细菌而言更是如此。按照图 4.15，厌氧降解过程可以分为 3 个步骤，其中 2 个步骤是生物作用的，而水解过程是酶作用的。生物作用步骤的详细情况见图 4.16 和图 4.17。

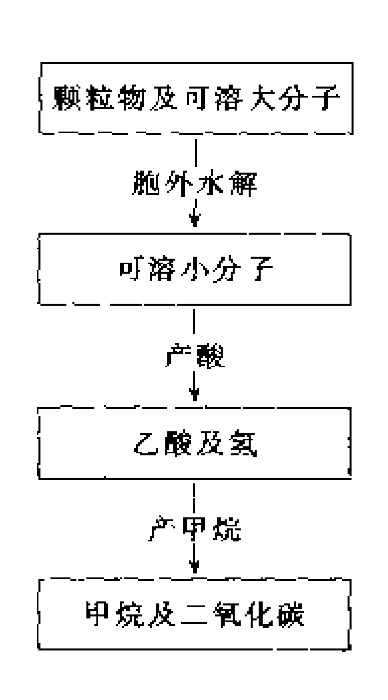


图 4.15 有机物厌氧降解 3 个步骤示意图

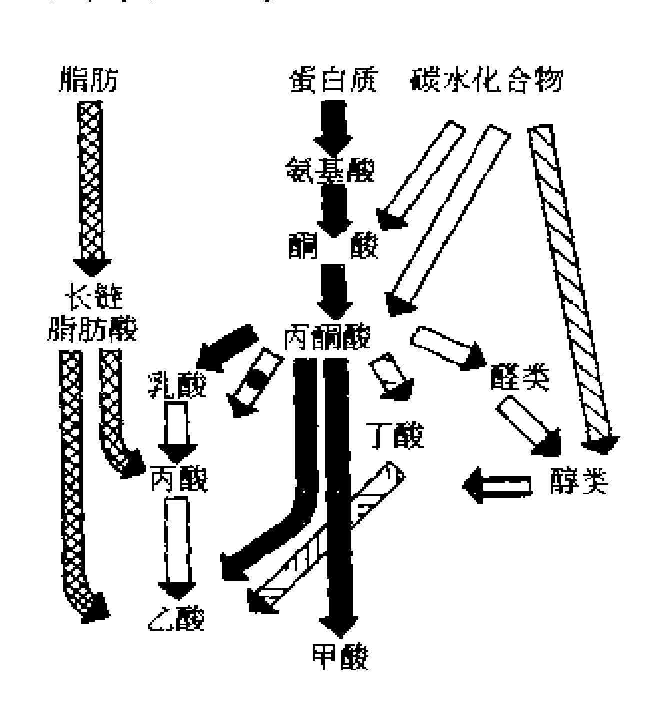


图 4.16 厌氧生物反应中产酸过程示意图

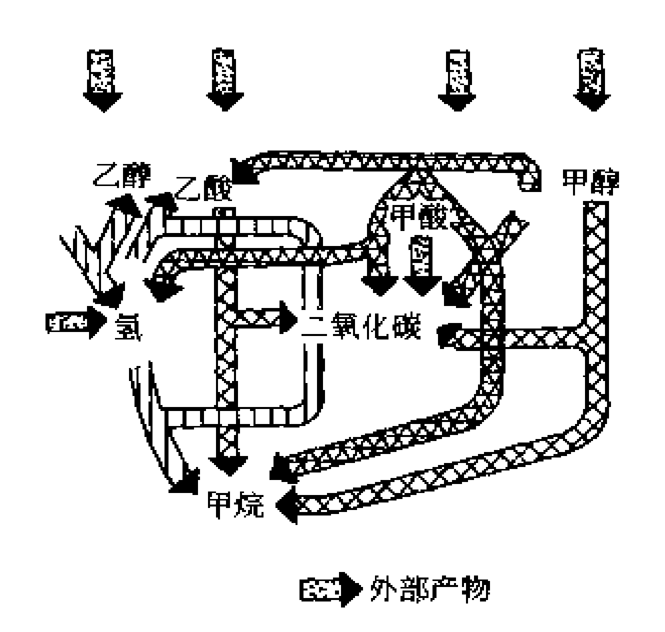


图 4.17 厌氧生物反应中产甲烷过程示意图

产酸和产甲烷步骤的菌种、基质及产物可见表 4.14。

表 4.14 有机物厌氧降解步骤

步 骤	菌 种	有机物	产 物
产 酸	产酸细菌	碳水化合物	丁酸
		氨基酸	丙酸
		脂类	
产甲烷	产乙酸细菌	乙酸	甲烷
			二氧化碳
	产甲烷细菌	氢气	甲烷
		二氧化碳	

4.7.1 反应方程式

有机物厌氧降解过程中产酸速率远高于产甲烷速率，降解过程机理较复杂。将丙酸发酵废水与多种酸发酵废水混合，然后进行厌氧降解，参与有机物厌氧降解的异养菌种类繁多，反应如下式所示：

$$\underset{\text{葡萄糖}}{5C_6H_{12}O_6} \longrightarrow \underset{\text{乳酸}}{2CH_3CHOHCOOH} + 4CH_3CH_2COOH +$$

$$3CH_3COOH + CH_3CH_2OH + 4CO_2 + 2H_2 + H_2O$$

简化上式可得：

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 3CH_3COOH$$

产甲烷阶段分两步进行：

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2$$

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$$

将反应简化，可得葡萄糖转化为甲烷的反应式：

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 3CH_4 + 3CO_2$$

反应产物甲烷和二氧化碳的摩尔比为 1:1，但对其他有机物厌氧降解而言该比值会发生变化。

4.7.2 产率常数

厌氧菌的产率常数因过程中厌氧菌种类不同而异，一般在产酸阶段较低，在产甲烷阶段更低。产酸阶段厌氧菌的最大产率常数 $Y_{max,S}$ = 0.2 ～ 0.3kgCOD（B）/kgCOD（S），相当于 0.15 ～

0.20kgVSS/kgCOD(S)。

在产酸阶段，若厌氧菌表观产率常数为 0.2kgCOD(B)/kg COD(S)，微生物的组成为 $C_5H_7O_2N$，则可写出葡萄糖转化为乙酸的反应式（先将产率常数单位转换成 mol 微生物/mol 葡萄糖）：

$$C_6H_{12}O_6 + 0.24NH_4^+ \longrightarrow$$

$$0.24C_5H_7O_2N + 2.40CH_3COO^- + 0.72H_2O + 2.64H^+ \quad (4.30)$$

在产甲烷阶段，厌氧菌最大产率常数 $Y_{max,M} = 0.04 \sim 0.05$kgCOD(B)/kgCOD(S)，相当于 0.03 ~ 0.04kgVSS/kg COD(S)。若厌氧菌表观产率常数为 0.03kgCOD(B)/kgCOD(S)（0.012mol 微生物/mol 乙酸），则反应方程式为：

$$CH_3COOH + 0.012NH_4^+ + 0.012H^+ \longrightarrow$$

$$0.012C_5H_7O_2N + 0.97CH_4 + 0.97CO_2 + 0.048H_2O \quad (4.31)$$

若使用 COD 作单位，则产酸及产甲烷两个阶段的产率常数可以直接相加，以上厌氧全过程的最大产率常数即为 0.25 ~ 0.35 kgCOD(B)/kgCOD(S)。

在实际运行中，由于厌氧过程运行负荷较低，因而总的表观产率常数也低于理论值，一般为 0.05～0.10kgCOD(B)/kgCOD(S)。

4.7.3 营养物

厌氧菌中的 N、P、S 的含量见表 4.15，与好氧细菌的不同处为硫的含量较高。

表 4.15 厌氧细菌中营养物的典型浓度

营养物	典型浓度	
	/(g/kgVSS)	/[g/kgCOD(B)]
N	80～120	55～85
P	10～25	7～18
S	10～25	7～18
Fe	5～15	4～11

若已知产率常数，则可计算出不同营养物的需要量。

例 4.12 已知某厌氧过程总表观产率常数为 0.23kgCOD(B)/

kgCOD(S)，系统中 N、P、S 的含量分别是 COD 的 7%、1.4%、1.4%，试计算用该厌氧过程处理废水时 N、P、S 的需求量，以 COD(S)/N、COD(S)/P，COD(S)/S 表示。

解：转化 1kgCOD 产生 0.23kgCOD(B)。N，P，S 的含量分别为：

$$N = 0.07 \times 0.23 = 0.016\text{kgN}$$

$$P = 0.014 \times 0.23 = 0.003\text{kgP}$$

$$S = 0.014 \times 0.23 = 0.003\text{kgS}$$

因此比值分别为：

$$COD(S)/N = 1.0/0.016 = 63/1$$

$$COD(S)/P = 1.0/0.003 = 333/1$$

$$COD(S)/S = 1.0/0.003 = 333/1$$

4.7.4 碱度

厌氧过程的产酸阶段会降低碱度，产甲烷阶段会增加碱度，总的结果是使碱度略有下降。例 4.13 给出产酸阶段碱度变化的计算方法。

例 4.13 试计算葡萄糖转化为乙酸时碱度的变化。

解：根据式（4.30）可知，每转化 1mol 葡萄糖就会产生 2.64molH^+，相当于减少 2.64 当量碱度。产生的乙酸根会结合 H^+，生成乙酸，由于乙酸 $pK_a = 4.75$，因此系统中 H^+ 浓度下降，相应增加了碱度。pH=4.5（通过测定碱度）时，生成的 Ac 有1/2 转化为 HAc。

根据 $pH = pK_a + \lg([Ac^-]/[HAc])$，将 $pK_a = 4.75$ 和 $pH = 4.5$ 代入，可得 $\lg([Ac^-]/[HAc]) = -0.25$ 或 $[Ac^-]/[HAc] = 0.56$ 或 $[Ac^-] = 0.56[HAc]$。令 $[HAc] + [Ac^-] = 1$，则 $[HAc] + 0.56[HAc] = 1$，由此可得 $[HAc] = 0.64$，$[Ac^-] = 0.36$。

故 pH=4.5 时 $[Ac^-] = 0.36([HAc] + [Ac^-])$，$[HAc] = 0.64([HAc] + [Ac^-])$。

因此 Ac^- 提供的碱度为 $0.64 \times 2.40 = 1.5$ 当量/mol 葡萄糖。碱度的总变化为 $\Delta TAL = 1.5 - 2.64 = -1.14$ 当量/mol 葡萄糖。

4.7.5 反应动力学

4.7.5.1 水解

有机物厌氧水解速率方程类似于有机物好氧水解或缺氧水解速率方程：

$$r_{V,XS}=k_h X_s$$

$$r_{V,SS}=k_h S_s$$

或者饱和型水解速率方程：

$$r_{V,XS}=k_{hX}\{(X_s/X_{B,S})/[K_X+(X_S/X_{B,S})]\}X_{B,S} \quad (4.32)$$

厌氧条件下的水解速率常数小于好氧条件下的水解速率常数。

例 4.14 已知有机物厌氧水解速率为 0.38kgCOD（X）/（m^3·d），$X_S=0.5$kgCOD/m^3，$X_{B,S}=1$kgCOD/m^3，$k_{h,X}=0.4$kg COD(X)/[kgCOD(B)·d]，求厌氧水解饱和常数 K_X。

解：根据式（4.32）可得 0.38 kgCOD(X)/(m^3·d) = 0.4 × {(0.5/1.0)/[K_X + (0.5/1.0)]} × 1kgCOD/m^3，即 0.38 = 0.2/(K_X + 0.5)，因此 K_X = 0.026kgCOD(X)/kgCOD(B)。

4.7.5.2 产酸阶段

有机物厌氧降解产酸阶段的速率可以用 Monod 方程描述：

$$r_{V,S}=(\mu_{max,S}/Y_{max,S})[S/(S+K_{S,S})]X_{B,S}$$

式中 S 为以溶解态小分子有机物形式存在的基质；$X_{B,S}$为产酸菌浓度；$K_{S,S}$为饱和常数。

4.7.5.3 产甲烷阶段

有机物厌氧降解产甲烷阶段的速率也可用 Monod 方程描述：

$$r_{V,S}=(\mu_{max,M}/Y_{max,M})[S/(S+K_{S,M})]X_{B,M}$$

式中 S 为乙酸浓度；$X_{B,M}$为产甲烷菌浓度。乙酸对有机物厌氧降解有抑制作用，其抑制作用可用以下方程描述，式中 K_I 为抑制常数：

$$r_{V,S}=(\mu_{max,M}/Y_{max,M})\cdot\{1+[K_{S,S}/(S+S/K_I)]\}^{-1}\cdot X_{B,S}$$

4.7.6 气态产物

厌氧过程产生的气体有甲烷、二氧化碳和氢气以及少量氮气和硫化氢。若已知厌氧过程的表观产率常数和基质浓度，则可建立方

程，求出气体的产量。例如，若厌氧过程的总表观产率常数为 0.08mol 微生物/mol 葡萄糖，则反应式为：

$$C_6H_{12}O_6 + 0.08NH_4^+ \longrightarrow$$

$$0.08C_5H_7O_2N + 2.8CH_4 + 2.8CO_2 + 0.24H_2O + 0.08H^+ \quad (4.33)$$

1mol$C_6H_{12}O_6$ 厌氧降解产生的 CH_4 为 2.8mol，CO_2 为 2.8mol。气体的成分与二氧化碳在液相中溶解的数量有关。有机物所含的大部分能量（90%～95%，以 COD 表示）在厌氧过程中转化成甲烷所含的能量。

例 4.15 试根据反应式（4.33）计算产甲烷阶段获得的能量（COD）占厌氧降解基质消耗能量（COD）的百分率。

解：根据反应式 $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$ 可知，1mol 葡萄糖的 COD 值为 $6\times32g = 192gO_2 = 192gCOD(S)$。根据反应式 $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$ 可知，1mol 甲烷的 COD 值为 $2\times32 = 64gO_2 = 64g$ COD(M)。由式（4.33）可知，每去除 1mol 葡萄糖可产生 2.8molCH_4，有机物通过产生甲烷的能量恢复率（或 COD 恢复率）为：

$$\frac{2.8molCH_4 \times 64gCOD(M)/molCH_4}{1mol\text{ 葡萄糖} \times 192gCOD(S)/mol\text{ 葡萄糖}} \times 100\% = 93\%$$

4.7.7 环境因素

4.7.7.1 温度

温度对厌氧过程的影响与对好氧过程的影响类似，可用式（4.11）描述。厌氧过程反应速率较低，因此水力停留时间和污泥停留时间较长。一般可提高厌氧反应的温度，以加速反应过程，同时可以缩小反应池体积。厌氧过程反应速率与温度的关系可见图 4.18。

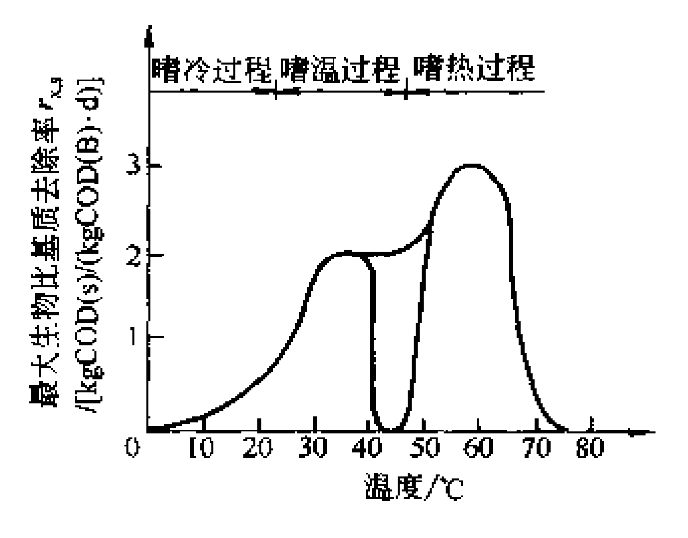


图 4.18 厌氧过程反应速率与温度的关系

4.7.7.2 pH 值

pH 值 6～8 时厌氧过程产酸与产甲烷阶段总的反应速率较高。

pH 值低于 6 时产甲烷菌的活性迅速降低，pH 值 5.5 时产甲烷菌完全停止活动。

4.7.7.3 抑制作用

厌氧菌受毒性物质的影响方式与好氧菌类似。厌氧过程设计时一般以速率较慢的产甲烷阶段为基础，因此毒性物质对产甲烷菌的抑制作用较明显。一些影响厌氧过程的毒性物质的浓度可见表 4.16。正如其他生物过程一样，在与有毒物质接触后厌氧菌也会逐渐产生对毒性物质的承受力。

表 4.16 影响厌氧过程的毒性物质的浓度

参　　数	一次性作用抑制浓度	连续作用抑制浓度
pH 值	<6	<5
	>8	>8.5
铵盐(NH_4^+)/(g/m^3)	>100	>200
硫化氢(H_2S)/(g/m^3)	>250	>1000
氰化物(CN^-)/(g/m^3)	>5	>100
三氯甲烷/(g/m^3)	>1	>50
甲醛/(g/m^3)	>100	>400
镍/(g/m^3)	>200	>50

4.7.7.4 反应速率常数

厌氧过程的反应速率常数可见表 4.17。

表 4.17 厌氧过程反应速率常数（35℃）

参　　数	符　号	单　　位	范　围
产酸菌最大比生长速率	$\mu_{max,S}$	d^{-1}	1～3
产甲烷菌最大比生长速率	$\mu_{max,M}$	d^{-1}	0.3～0.5
产酸菌最大产率常数	$Y_{max,S}$	kgCOD(B)/kgCOD(S)	0.2～0.3
		kgVSS/kgCOD(S)	0.15～0.20
产甲烷菌最大产率常数	$Y_{max,M}$	kgCOD(B)/kgCOD(S)	0.04～0.05
		kgVSS/kgCOD(S)	0.03～0.04
悬浮固体水解常数	k_h	d^{-1}	0.3～0.7
溶解固体水解常数	k_h	d^{-1}	2～20
	k_{hx}	[kgCOD(X)/kgCOD(B)]/d	0.3～0.7
水解饱和常数	K_X	kgCOD(X)/kgCOD(B)	0.02～0.05
产酸阶段饱和常数	$K_{S,S}$	kgCOD(S)/m^3	0.03～0.15
产甲烷阶段饱和常数	$K_{S,M}$	kgCOD(S)/m^3	0.03～0.10
产甲烷阶段乙酸抑制常数	K_I	kgCOD(S)/m^3	0.2～0.8

5 活性污泥过程

活性污泥过程是去除废水有机物的重要方法。过程中悬浮的活性污泥在搅拌机或曝气推力作用下在曝气池内不停运动。活性污泥中除有活的微生物外，还存在无机和有机颗粒物，一部分有机颗粒通过水解被降解，剩余的颗粒物为不可降解的惰性物质。曝气池中悬浮固体的数量由污泥回流和剩余污泥废弃来调节。进入活性污泥过程的有机物一部分转变成二氧化碳，一部分进入微生物细胞，另一部分随出水排出。

5.1 质量平衡

5.1.1 无污泥回流

最简单的活性污泥过程无污泥回流，如图 5.1 所示。

在实际工程中除氧化塘外一般并不采用这种流程。但该流程有助于理解活性污泥工艺。在该过程中存在以下稳态质量平衡：

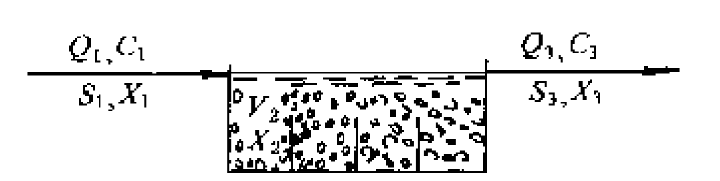


图 5.1 无污泥回流活性污泥过程示意图

水量平衡

$$Q_1 = Q_3 \tag{5.1}$$

有机物质量平衡

$$Q_1C_1 - r_{V,S}V_2 = Q_3C_3 \tag{5.2}$$

式中 $r_{V,S}$为有机物反应速率；$r_{V,S}V_2$ 为曝气池内有机物反应转化项。因 $r_{V,S} = r_{X,S}X_{B,2}$，其中 $r_{X,S}$为反应速率常数，因此 $r_{V,S}V_2$ 也可写成 $r_{X,S}V_2X_{B,2}$。

上述活性污泥质量平衡方程可用于过程设计、过程预测和反应动力学研究，如表 5.1 所示。式（5.2）中 C 是固体浓度（可表示为 COD，BOD，N，TOC 等），$r_{X,S}$ 的单位须与体积 V_2 及活性污泥浓度 X_2 的单位相适应。

表 5.1　无回流活性污泥过程质量平衡计算

目　　的	未　知　量	已　知　量
设计	反应器体积 V_2	$Q_1, C_1, X_2, C_3, Q_3, r_{X,S}$
性能预测和分析	出水浓度 C_3	$Q_1, C_1, V_2, X_2, Q_3, r_{X,S}$
动力学研究	反应速率常数 $r_{X,S}$	$Q_1, C_1, V_2, X_2, C_3, Q_3$

活性污泥浓度 X_2 可用 $kgSS/m^3$、$kgVSS/m^3$ 或 $kgCOD(B)/m^3$ 表示。每个单位的具体含义须逐一说明。VSS 可能是污泥中的 VSS 含量或硝化菌含量（以 VSS 表示），也可能是反硝化菌含量等。若 X_2 使用活微生物的单位，则反应速率常数 $r_{X,S}$ 须具有相应的单位。

式（5.2）中的反应项 $r_{V,S}V_2$ 包含了所有参与反应的废水有机物，因此是一种简化形式。对于具体参与反应的各种有机物，在原理上应逐一写出各自的反应速率方程。

无硝化活性污泥过程动态模型的方程与参数可见表 5.2。该模型假定过程包含 3 个子过程：微生物的生长、衰减和水解。微生物生长速率方程在表的右上方，表中的系数是各组分反应速率相对于微生物生长速率的化学计量系数。在建立完全混合理想反应池中易降解有机物 S_S 的速率方程时，由系数 $1/Y_{max,H}$ 与微生物生长速率方程 $r_{V,XB} = \mu_{max,H}[S_{S,2}/(S_{S,2}+K_S)][S_{O_2,2}/(K_{S,O_2,H}+S_{O_2,2})]X_{B,H}$ 即可得知 S_S 的速率方程 r_{V,S_S}。S_S 的质量平衡方程则为：

$$\underbrace{Q_1 S_{S,1}}_{\text{流入}} + \underbrace{1\times k_h X_{S,2} V_2}_{\text{水解}} + \underbrace{(-1/Y_{max,H})\mu_{max,H}[S_{S,2}/(S_{S,2}+K_S)][S_{O_2,2}/(K_{S,O_2,H}+S_{O_2,2})]X_{B,H_2}V_2}_{\text{生长}} = \underbrace{Q_3 S_3}_{\text{流出}}$$

表 5.2　无硝化活性污泥过程速率模型

过　程	S_S /(kgCOD/m³)	X_S /(kgCOD/m³)	X_I /(kgCOD/m³)	$X_{B,H}$ /(kgCOD/m³)	S_{O_2} /(kgCOD/m³)	反应速率 r_V…
异养菌好氧生长	$1/Y_{max,H}$			1	$(1-Y_{max,H})/Y_{max,H}$	$\mu_{max,H}[S_{S,2}/(S_{S,2}+K_S)][S_{O_2}/(K_{S,O_2,H}+S_{O_2})]X_{B,H}$
异养菌衰减	1	$1-f_{XB,XI}$	$f_{XB,XI}$	−1		$b_H X_{B,H}$
水解	1	−1				$k_h X_S$
	易降解有机物	缓慢降解有机物	惰性悬浮有机物	异养菌	氧	

从表 5.2 可知，微生物好氧生长涉及 3 个组分，即 S_S、$X_{B,H}$ 和 S_{O_2}。在进行质量平衡计算时，所有组分的浓度单位须统一为 COD。

由于本过程中无污泥回流，因此可用表观产率系数 Y_{obs}求活性污泥浓度 $X_{B,2}$：

$$X_{B,2}=Y_{obs}(C_1-C_3) \tag{5.3}$$

表观产率系数 Y_{obs}是过程的当前值，可用过程的废弃污泥量来估算。

例 5.1　已知无回流活性污泥过程中，进水和出水有机物浓度分别是 500 和80gCOD(S)/m³，表观产率常数为0.35kgCOD(B)/kgCOD(S)或 0.25kgVSS/kgCOD(S)。试求异养菌浓度 $X_{B,2}$。

解：根据式 (5.3)

$$\begin{aligned}X_{B,2}&=Y_{obs}(C_1-C_3)\\&=0.35\text{kgCOD(B)/kgCOD(S)}\times[0.5\text{kgCOD(S)/m}^3-0.08\text{kgCOD(S)/m}^3]\\&=0.147\text{kgCOD(B)/m}^3=0.105\text{kgVSS/m}^3\end{aligned}$$

若选用 $Y_{obs}=0.25$kgVSS/kgCOD(S)，则 $X_{B,2}$可用 kgVSS/m³ 单位直接计算，结果相同。

例 5.2　若一无回流活性污泥过程进水 $Q_1=1000\text{m}^3/\text{d}$，$C_1=$

0.5kgCOD(S)/m^3，出水 $Q_3=1000\text{m}^3/\text{d}$，$C_3=0.06\text{kgCOD(S)/m}^3$（排放标准规定值），试计算曝气池体积。已知：$r_{X,S}=3\text{kgCOD(S)/[kgCOD(B)}\cdot\text{d]}$，$Y_{obs}=0.3\text{kgCOD(B)/kgCOD(S)}$。

解： 根据式（5.2），可知曝气池有效体积

$$V_2=(Q_1C_1-Q_3C_3)/(r_{X,S}X_{B,2})$$

根据式（5.1）可知

$$X_{B,2}=Y_{obs}(C_1-C_3)=0.3\times(0.5-0.06)=0.132\text{kgCOD(S)/m}^3$$

因而

$$V_2=(1000\times0.5-1000\times0.060)/(3\times0.132)=1111\text{m}^3$$

5.1.2 有污泥回流

图 5.2 为有回流活性污泥过程示意图。污泥回流的目的是增加曝气池中污泥浓度。污泥回流使污泥停留时间延长，使污泥泥龄与水力停留时间数值不同，同时有可能使快速生长和缓慢生长的微生物产生聚集，有利于污泥的絮凝和沉降。

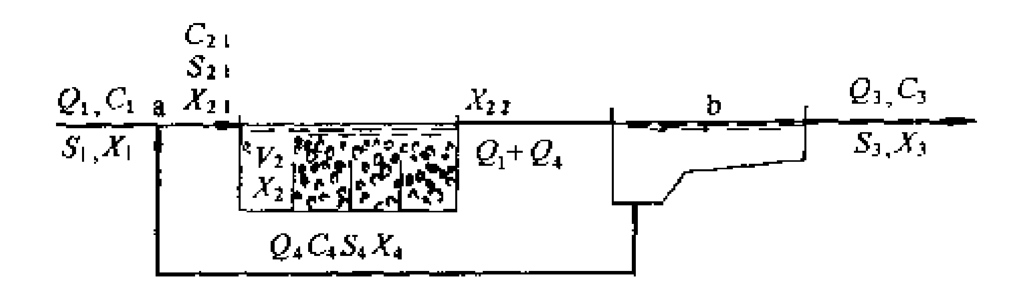


图 5.2 有回流活性污泥过程示意图

污泥回流前，一般须先对污泥进行重力沉降浓缩，也可使用气浮和离心进行污泥浓缩。相对于无回流过程，有回流活性污泥过程对有机物的去除率较高，因为其污泥浓度 $X_{B,2}$ 较高，因此在同样去除率下有回流活性污泥过程的曝气池的体积 V_2 可以较小。

虽然有回流过程较无回流过程复杂，但根据图 5.2 仍可建立该过程的质量平衡模型，其形式与式（5.1）和式（5.2）类似。

有回流活性污泥过程的质量平衡方程可以在图 5.2 的 a 点和 b 点建立。

a 点：

$$Q_1 X_{B,1} + Q_4 X_{B,4} = (Q_1 + Q_4) X_{B,2.1}$$

利用上述方程可计算流入曝气池的微生物浓度 $X_{B,2.1}$。

b 点：若已知二沉池出水污泥浓度 $X_{B,3}$和回流污泥浓度 $X_{B,4}$，同时知道曝气池出水的污泥浓度 $X_{B,2.2}$，则可在 b 点建立质量平衡方程，以计算回流污泥的流量 Q_4

$$(Q_1 + Q_4) X_{B,2.2} = Q_3 X_{B,3} + Q_4 X_{B,4}$$

$$Q_4 = (Q_1 X_{B,2.2} - Q_3 X_{B,3}) / (X_{B,4} - X_{B,2.2})$$

经曝气池曝气，混合液中污泥的浓度有所增加。曝气池出水的污泥浓度 $X_{B,2.2}$也可以根据曝气池内污泥质量平衡计算（图 5.2）。

$$(Q_1 + Q_4) X_{B,2.1} + (Q_1 + Q_4)(C_{2.1} - C_{2.2}) Y_{obs}$$
$$= (Q_1 + Q_4) X_{B,2.2}$$

或

$$X_{B,2.2} = X_{B,2.1} + (C_{2.1} - C_{2.2}) Y_{obs} \qquad (5.4)$$

计算曝气池出水各组分浓度的过程可见例 5.3。曝气池内污泥浓度与流体流动状况有关。若曝气池为完全混合式，则 $X_{B,2} = X_{B,2.2}$；若曝气池是推流式，则曝气池内污泥浓度有从进水的 $X_{B,2.1}$到出水的 $X_{B,2.2}$的梯度变化。

对于有回流的活性污泥过程而言，一般在 $X_{2.1} \sim X_{2.2}$取值，而这对无回流过程不适用。

例 5.3 试计算曝气池出水的活性污泥浓度 $X_{B,2.2}$。以下数值为已知（符号含义见图 5.2）：

$$X_{B,2.1} = 4.5\text{kgSS/m}^3$$

$$C_1 = 0.4\text{kgBOD/m}^3, C_3 = 0.015\text{kgBOD/m}^3 (15\text{mgBOD/L})$$

$$Y_{obs} = 0.9\text{kgSS/kgBOD}, Q_1 = 2500\text{m}^3/\text{d}, Q_4 = 2000\text{m}^3/\text{d}$$

解：由式(5.4)可知 $X_{B,2.2} = X_{B,2.1} + (C_{2.1} - C_{2.2}) Y_{obs}$。

为了计算 $X_{B,2.2}$，需得知 $C_{2.1}$和 $C_{2.2}$。虽然 $C_{2.1}$和 $C_{2.2}$并不代表废水总的 BOD，但可代表原始废水的 BOD 含量。由于二沉池内无有机物生物降解反应，可知 $C_{2.2} = C_3$。

$C_{2.1}$可以通过 a 点的 BOD 平衡求得（见图 5.2）：$Q_1C_1+Q_4C_4=(Q_1+Q_4)C_{2.1}$。因废水有机物的生物降解仅发生在曝气池，则 $C_4=C_3=C_{2.2}$。可得 $C_{2.1}=(Q_1C_1+Q_4C_3)/(Q_1+Q_4)$，故 $C_{2.1}=(2500\times0.4+2000\times0.15)/(2500+2000)=0.229\text{kgBOD/m}^3$。

因而　$X_{B,2.2}=4.5+(0.229-0.015)\times0.9=4.69\text{kgSS/m}^3$

由例 5.3 可知，曝气池出水中污泥含量比进水增加了 4%～5%。考虑到各项数据可能的误差，上述污泥增量可忽略不计。但须注意，在计算污泥产量时，不能忽略这种污泥增量。

5.2　基本概念

5.2.1　处理效率

指活性污泥过程的总处理效率，包括了曝气池和二沉池，可定义为：

$$E=(C_1-C_3)/C_1$$

处理效率也可描述单个曝气池或二沉池的效率。在活性污泥过程数学模型中处理效率为无量纲的数值。

5.2.2　回流比

指回流污泥和原始废水的比值（见图 5.2），典型回流比数值可见表 5.3：

$$R=Q_4/Q_1$$

表 5.3　城市废水和普通活性污泥过程工艺参数

参　　数	符　　号	单　　位	范　　围
BOD，COD 和 SS 的处理效率	E	%	80～95
回流比	R	%	50～100
污泥体积指数	SVI	mL/g	50～150
耗氧速率常数(20 ℃)	r_{X,O_2}	$gO_2/(kgVSS\cdot h)$	5～40
污泥百分率		%	50～80
废水和活性污泥最低温度①	T	℃	6～10
废水和活性污泥最高温度	T	℃	18～22

① 雪融期最低温度可达 1～2 ℃。

5.2.3 容量负荷（体积负荷）

定义为：

$$B_V = Q_1 C_1 / V_2$$

容量负荷通常用kgBOD/(m^3·d)为单位，也存在其他单位。容量负荷主要用于活性污泥过程的初步设计。

5.2.4 污泥浓度

指曝气池或污泥回流管道中的微生物浓度。污泥浓度可用悬浮固体含量 X_{SS}，挥发性悬浮固体含量 X_{VSS}或 COD 浓度 X_{COD}表示。计算时，若使用 SS 作单位，则所有其他参数如产率常数、污泥质量、剩余污泥、去除速率等都须用 SS 作单位。若使用 COD 作单位，则须注意所测得的污泥浓度 COD 中只有一部分为活微生物，即：

$$X_{COD} > X_{B,H} + X_{B,A}$$

式中　$X_{B,H}$是异养菌的浓度；$X_{B,A}$是自养菌（硝化菌）的浓度。

5.2.5 污泥质量

指活性污泥过程曝气池与二沉池中的污泥质量，记为 M_X，定义为：

$$M_X = \sum V \cdot X \tag{5.5}$$

曝气池或二沉池中的污泥均会以一定速率发生水解。

5.2.6 污泥负荷

指活性污泥过程每日承受的有机物数量：

$$B_X = Q_1 C_1 / (V_2 X_2) \tag{5.6}$$

污泥浓度常以 kgSS/m^3 表示，有机物浓度则以 kgBOD/m^3 表示，因而污泥负荷的单位是kgBOD/(kgSS·d)。污泥负荷常用作活性污泥过程的设计参数。使用 SS 作单位计算时，要注意废水的状况是否适用（如产生大量无机盐沉淀）、工艺条件是否变化（如因投加絮凝剂产生絮体），因为这些变化会改变活性污泥中 VSS 和 SS 的比值。在将污泥负荷用于设计时，一般可使用kgBOD/(kgVSS·d)作单位。

5.2.7 剩余污泥

指单位时间流出过程的污泥量，记为 F_{SP}。由图 5.3 可知：

$$F_{SP} = Q_3X_3 + Q_5X_5 \quad (5.7)$$

进水中的污泥量 Q_1X_1 包含在剩余污泥项中，因而在式（5.7）中不再出现。剩余污泥可以用多种方法求出，因此会出现不同的单位，如 kgSS/d、kgVSS/d 和 kgCOD/d。剩余污泥中的组分可见表 5.4。

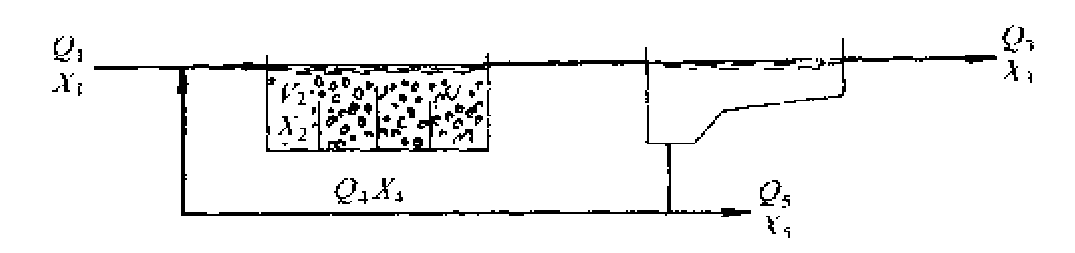


图 5.3 带污泥回流与废弃的活性污泥过程示意图

表 5.4 剩余污泥中的组分与单位

剩余污泥的单位	原始废水中的无机悬浮固体	原始废水中的有机悬浮固体	曝气池中的生物生长	化学絮凝剂
kgSS/d	+	+	+	+
kgVSS/d		+	+	(+)
kgCOD/d		+	+	

根据对剩余污泥后续处置方法的不同，可采用不同的单位。若后续工艺为污泥脱水，则需使用 kgSS/d 作单位；若后续工艺为污泥的厌氧或好氧稳定，则需使用 kgVSS/d 或kgCOD(B)/d。

剩余污泥的体积与废水的进水水质、水量及活性污泥过程运行状况有关。剩余污泥数量可在过程实际运行中测量有关数据，并利用式（5.7）进行计算。剩余污泥数量也可在过程设计阶段利用式（5.8）进行估算：

$$F_{SP} = Y_{obs}(C_1 - C_3)Q_1 \quad (5.8)$$

在利用式（5.8）估算剩余污泥量时，须先算出过程微生物的产率常数 Y_{obs}，该常数数值会因活性污泥过程负荷的变化而有所不同，见图 4.4。

例 5.4 试计算城市污水处理厂的污泥负荷和剩余污泥量。已知 $Q_1 = 11000\text{m}^3/\text{d}$，$C_1 = 0.4\text{kgBOD/m}^3$，$C_3 = 0.04\text{kgBOD/m}^3$。曝气池中的活性污泥浓度为 5.2kgSS/m³，体积为 5600m³。

解：将已知参数值代入式（5.6），可得污泥负荷：

$B_X = 11000 \times 0.4 \div (5600 \times 5.2) = 0.15[\text{kgBOD/(kgSS·d)}]$

取 Y_{obs} 为 0.8kgSS/kgBOD（见图 4.4），将有关数值代入式（5.8），可得剩余污泥量：

$$F_{SP} = 0.8 \times (0.4 \quad 0.04) \times 11000 = 3170(\text{kgSS/d})$$

计算时，产率系数 Y_{obs}分母的单位须与浓度 C 的单位一致，此处为 BOD、而分子的单位可以使用 SS、VSS、COD、TN、TP 等。

以上算得的剩余污泥量并不是全部进入后续的污泥处置工序。部分污泥会随出水流出二沉池，数值等于 Q_3X_3。

5.2.8 废弃污泥

F_{ESP}是剩余污泥量中的一部分，数值为图 5.3 中的 Q_5X_5，须不断排出系统，并作进一步处置。污泥可从回流污泥管道中废弃出系统，如图 5.3 所示，然后利用机械设施将废弃污泥与初沉池污泥混合后再并入曝气池进水，进行曝气处理。若需对泥龄进行控制，则可从曝气池直接废弃污泥，详见例 5.5。

5.2.9 泥龄

指微生物在活性污泥过程中的平均停留时间，可利用式（5.9）进行计算：

$$\theta_X = M_X / F_{SP} \tag{5.9}$$

对于图 5.1 所示的流程，$M_X = V_2X_2$，$F_{SP} = Q_3X_3$，$X_2 = X_3$（完全混合理想流）。令 θ_X 为泥龄，θ 为水力停留时间，则：

$$\theta_X = V_2X_2/(Q_3X_3) = V_2/Q_3 = \theta \tag{5.10}$$

因此对于无回流活性污泥过程泥龄和水力停留时间相等。但若活性污泥过程有回流，则泥龄会大于水力停留时间。对于图 5.3 所示的流程，$M_X = V_2X_2$（假定二沉池内污泥量忽略不计、有一定误差），$F_{SP} = Q_3X_3 + Q_5X_5 = Y_{obs}(C_1 - C_3)Q_1$，代入式（5.9）

可得：

$$\theta_X = V_2X_2/[Y_{obs}(C_1 - C_3)Q_1] = \theta X_2/[Y_{obs}(C_1 - C_3)] \quad (5.11)$$

式（5.11）是计算活性污泥过程泥龄的一般性方程，也适用于无回流活性污泥过程，其中 $X_2 = Y_{obs}(C_1 - C_3)$，代入式（5.11）可得式（5.10）（$\theta_X = \theta$）。

例 5.5 试计算某活性污泥过程曝气池水力停留时间和泥龄。已知：$V_2 = 15000m^3$，$X_2 = 4.0kgCOD/m^3$，$Q_1 = 1500m^3/h$，$Q_4 = 750m^3/h$，$Q_5 = 100m^3/d$，$Q_6 = 1000m^3/d$，$X_3 = 0.05kgCOD/m^3$，$X_5 = 11.0kgCOD/m^3$，$Y_{obs} = 0.4kgCOD(B)/kgCOD(S)$。

解：水力停留时间为：

$$\theta = V_2/Q_1 = 15000 \div 1500 = 10 \text{ (h)}$$

[以下计算方法错误：$\theta = V_2/(Q_1 + Q_4) = 15000 \div (1500 + 750) = 6.7(h)$]

泥龄计算可根据式（5.9）：$\theta_X = M_X/F_{SP}$，其中 $M_X = V_2X_2$，$F_{SP} = Q_3X_3 + Q_5X_5 + Q_6X_6$。代入可得：$\theta_X = V_2X_2/(Q_3X_3 + Q_5X_5 + Q_6X_6)$，式中 $X_6 = X_2$（X_6 来自曝气池），$Q_3 = Q_1 - Q_5 - Q_6 = 1500 \times 24 - 100 - 1000 = 34900(m^3/d)$，其余数据已知。代入 θ_X 计算式可得：

$$\theta_X = 15000 \times 4.0 \div (34900 \times 0.05 + 100 \times 11.0 + 1000 \times 4.0) = 8.8(d)$$

[注意：本例中有冗余信息。]

5.2.10 好氧泥龄

指污泥胶团颗粒（如硝化菌）存留在好氧条件下的时间，对硝化过程很重要，对有毒有害难降解物质的生物处理过程也很重要。好氧泥龄通常要比泥龄（总泥龄）短，其定义与泥龄类似：

$$\theta_{X,好氧} = M_{X,好氧}/F_{SP}$$

若曝气池一半的时间在好氧条件下（另一半在缺氧条件下），好氧污泥量一般为总污泥量的 50%，即 $0.5VX$。

5.3 类型

活性污泥过程有不同类型，主要包括两部分：①曝气池，体积为 V_2，污泥浓度为 X_2；②二沉池，顶部溢流出水（C_3，X_3），底部排出浓缩污泥（C_4，X_4）。设计时一般将这两个单元看做是具有两种功能的一个整体，设计方法可见例 5.2、例 5.3、例 5.4。

5.3.1 有回流过程

图 5.4 是一些具有单独二沉池的活性污泥过程示意图。(a) 型曝气池可以为长方形池或方形池，也可以是氧化沟或氧化塘（用塑

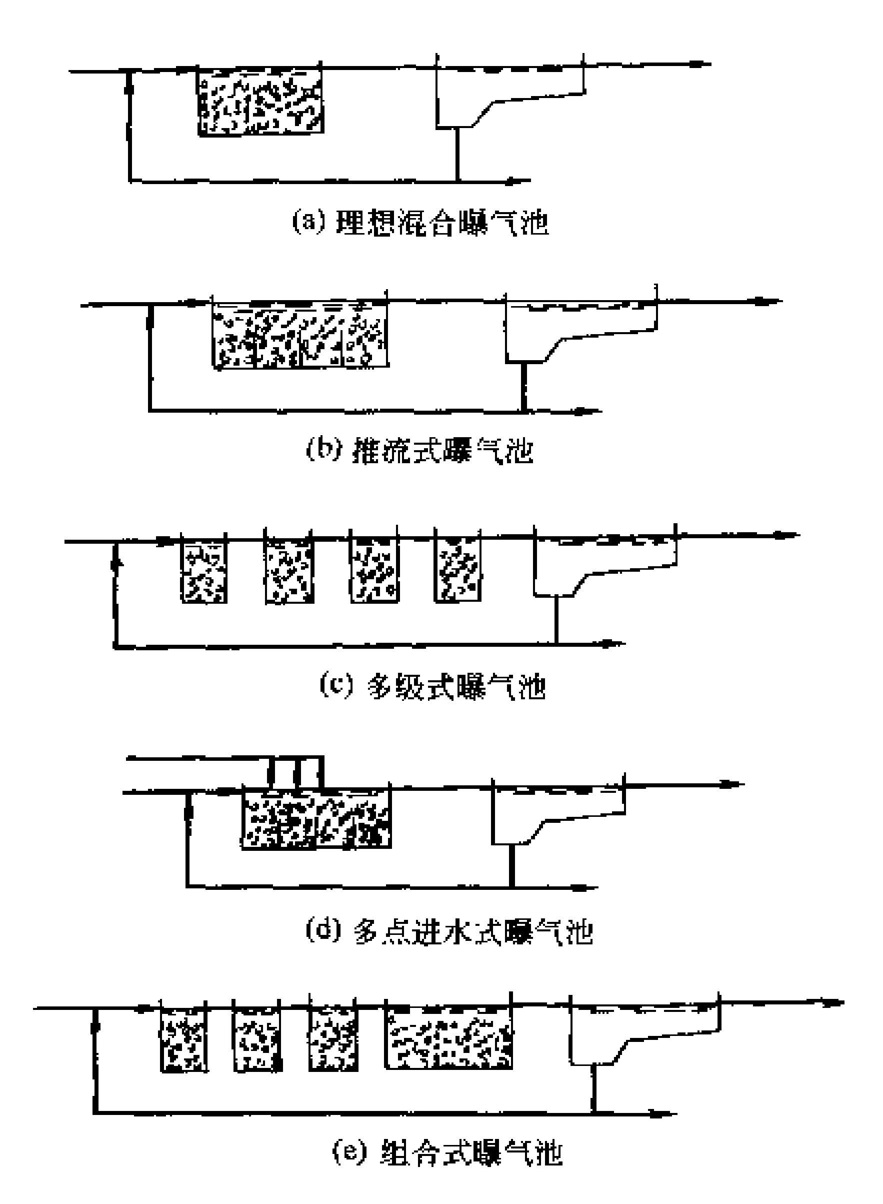


图 5.4　具有独立二沉池的活性污泥过程流程

料衬里或直接建在粘土质地面上）。（b）型池长而窄，属推流式。（c）型池为完全混合式。（b）型池和c型池一般均为长方形的。（d）型池为多点进水式，一般为长方形，属推流式。（e）型池为组合式，包括1～3个小的理想混合曝气池与1个大的理想混合曝气池，其形状可以是长方形、正方形、氧化沟或氧化塘。

不论池型如何，池中污泥须保持悬浮态，并与进水充分接触，为此池内须进行搅拌，使产生湍流，这可以通过曝气来实现。设计时，不能仅根据有机物好氧生物降解时的氧需来设计曝气装置，而需着重考虑维持曝气池内良好的污泥悬浮与混合状态所需的曝气量。

图5.4所示流程中基本的设施是曝气池与二沉池以及污泥回流设流备。曝气池中空气连续输入，以维持溶解氧浓度，保证对有机污染物的好氧去除效率。

活性污泥过程的基质去除速率 $r_{V,S}$ 为：

$$r_{V,S}=(\mu_{max}/Y_{max})[S_2/(S_2+K_S)][S_{O_2,2}/(S_{O_2,2}+K_{S,O_2})]X_{B,2} \tag{5.12}$$

式中　μ_{max} 为有机物（S）去除时的最大比生长速率；Y_{max} 为单位有机物（S）的最大产率常数；S_2 为曝气池中有机物的浓度；$S_{O_2,2}$ 为曝气池中溶解氧的浓度；$X_{B,2}$ 为曝气池中微生物的浓度。

式（5.12）有一定程度的简化。例如，$X_{B,2}$ 可以用活的异养微生物 $X_{B,H}$ 代替，相应的比生长速率常数 μ_{max} 和产率常数 Y_{max} 须重新估值，计算结果会更符合实际。

活性污泥过程中可溶基质的质量平衡为：

$$\underset{\text{输入}}{Q_1S_1}+\underset{\text{水解}}{r_{V,XS}V_2v_{X,S}}-\underset{\text{去除}}{r_{V,S}V_2}=\underset{\text{输出}}{Q_3S_3}$$

式中　$v_{X,S}$ 为 X_S 的水解产物中可溶基质S所占比例的化学计量系数。

推流式曝气池中活性污泥浓度可以假定为常数。但可溶基质的浓度在推流式曝气池中前后变化较大，由原始废水与回流污泥混合

液中的浓度变化到处理后出水的浓度。

5.3.2 一体化设施

一体化活性污泥设施，如顺序分批反应器（SBR），兼有曝气池及二沉池的功能。有时一体化活性污泥设施还有其他功能。图5.5即为这种反应器的一些典型类型。

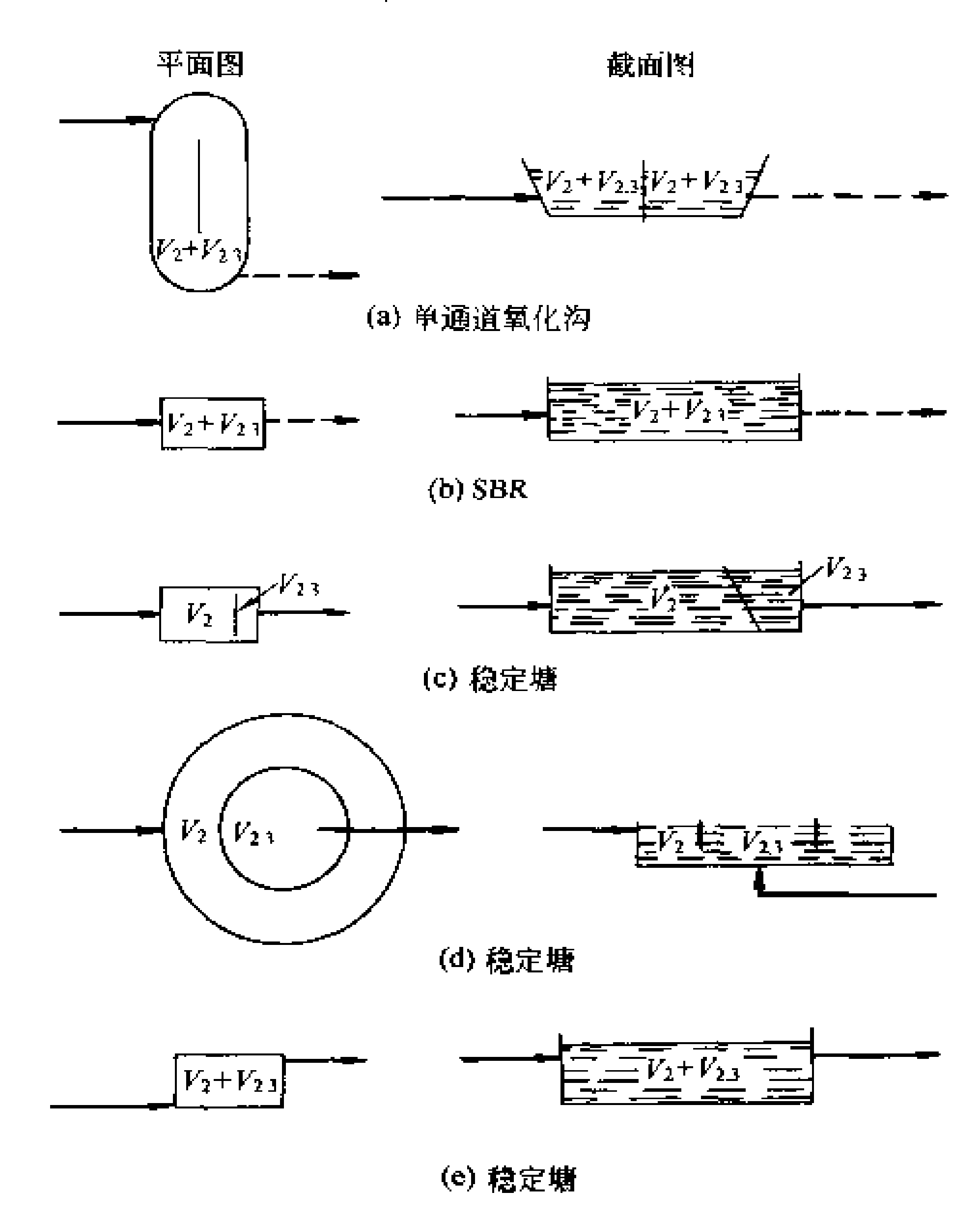


图 5.5 一体化活性污泥过程设施

在对一体化设施计算时，须将该设施分解成曝气部分体积 V_2 和沉淀部分体积 $V_{2.3}$。此类设施无回流量 Q_4 和污泥浓度 X_4。

有的一体化活性污泥设施内部有一定分区，一部分进行曝气，另一部分进行沉淀，如图5.5中的（c）、（d）、（e）所示。对于类型（a）和（b），曝气和沉淀无空间分区，但有时间分段。如在类型a即氧化沟中，一半时间用于曝气，另一半时间用于沉淀，即：$V_{TOT}=V_2+V_{2.3}$，$V_2=V_{TOT}/2$，$V_{2.3}=V_{TOT}/2$。活性污泥SBR法中，部分时间用于曝气，部分时间用于沉淀。

在进行污泥负荷、有机物去除速率的计算时，可使用曝气池体积 V_2。图5.5中类型（a）和（b）的废水体积可能会随时间变化，使得计算复杂化。

例5.6 一氧化沟清除沉淀污泥后废水总体积为 $1200m^3$，如图5.5中（a）所示。运行参数为：曝气2.5 h，沉降0.5 h，排水1.0 h，废水流量为 $1200m^3/d=50m^3/h$，废水有机物浓度为 $0.3kgBOD/m^3$，污泥浓度（曝气阶段）为 $5.8kgSS/m^3$。试求曝气阶段所需体积及污泥负荷。

解：在曝气阶段，废水体积从 $1200m^3$ 变化到 $1200+2.5\times50=1325$（m^3），平均值 $V=(1200+1325)\div2=1263(m^3)$。废水体积的变化比预计的要大，因在排泥前半小时内（沉淀期）废水体积仍然在增加，但无曝气。

该氧化沟每4小时运行中，2.5小时为曝气段，即该氧化沟24小时中有 $(2.5\div4)\times100\%=63\%$ 的时间起曝气池作用，则该氧化沟作为曝气池用的设计体积为：$V_2=1263\times0.63=796(m^3)$。

将参数代入式（5.6）可得污泥负荷为：$B_X=(1200m^3/d\times0.3kgBOD/m^3)\div(796m^3\times5.8kgSS/m^3)=0.078kgBOD/(kgSS\cdot d)$。

5.3.3 接触稳定

接触稳定活性污泥工艺的优点是在维持污泥浓度前提下缩小曝气池的体积。在流程上，污泥回流通路上设置曝气池，如图5.6中（a）、（b）、（c）所示。图5.6中（d）为介于接触稳定活性污泥和普通活性污泥过程之间的工艺流程。废水在曝气池中的停留时间一般为0.5～1h。若硝化作用效率显著降低时，有机物的去除效率也会有所下降（见第7章）。

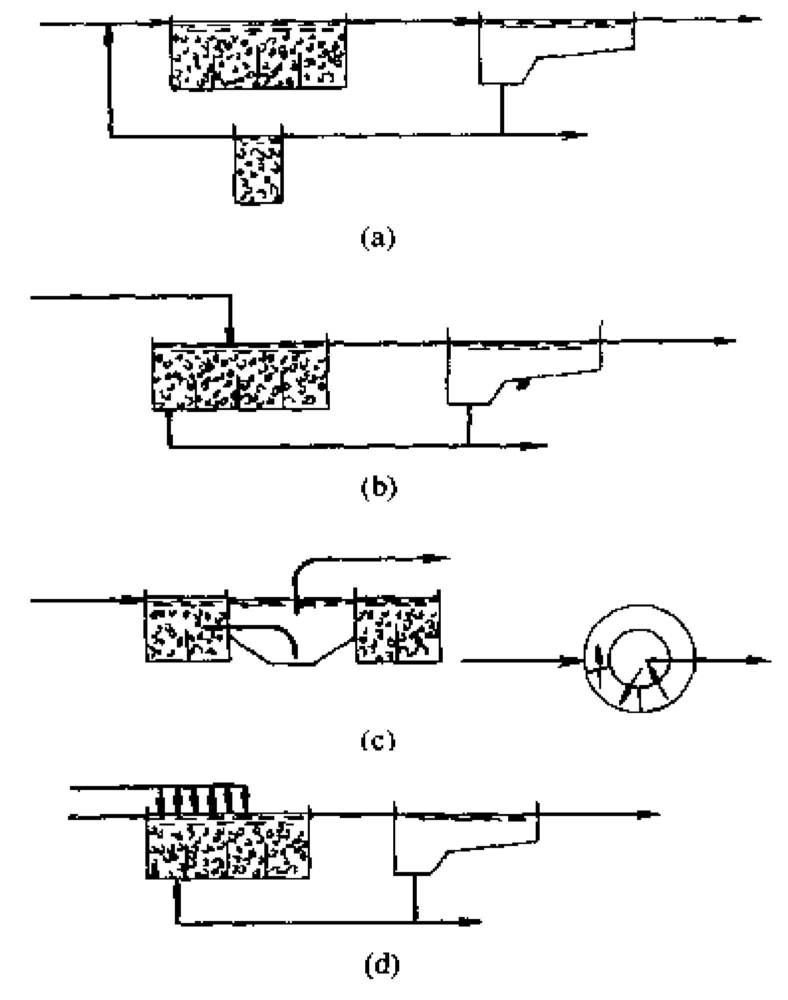


图 5.6　接触稳定活性污泥工艺示意图

(a) 传统接触稳定工艺流程；

(b) 组合式接触稳定工艺流程；

(c) 组合式接触稳定带回流工艺流程；

(d) 多点进水半接触稳定工艺流程

图 5.7 是接触稳定过程的示意图。污泥的质量为 $M_X = V_2X_2 + V_6X_6$。

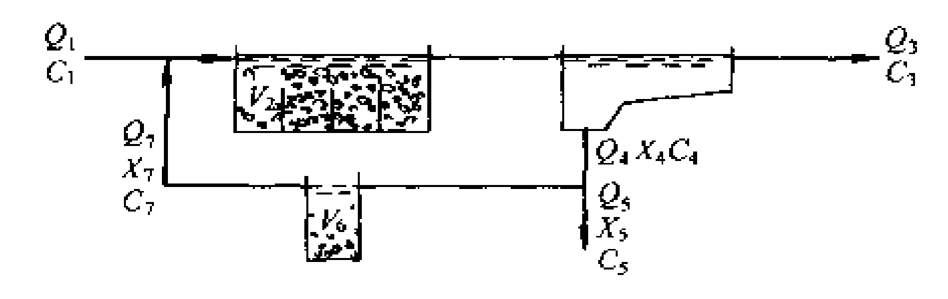


图 5.7　接触稳定活性污泥过程工艺参数

接触稳定过程的质量平衡较复杂，这是因为曝气和二沉处于同一过程之中。水解过程对质量平衡的影响为 $k_h X_{S,2} V_2 + k_h X_{S,6} V_6$。接触稳定过程的具体计算需使用计算机。

5.3.4 生物吸着

生物吸着活性污泥过程的污泥负荷可以很高，水力停留时间一般为0.2～0.5小时，在污泥负荷很高时，废水大部分悬浮固体会被除去，对可溶基质的去除率较低。生物吸着过程中污泥活性很高，远高于低负荷的活性污泥过程。

在生物吸着过程中，废水中的颗粒物会很快被污泥絮体吸附（1～2分钟），因而吸附过程对生物吸着过程的去除效率而言不是控制步骤。对去除效率起控制作用的是吸附后的沉淀步骤。生物吸着过程在设计时允许出水含一定量悬浮固体，仅将该过程作为废水预处理工序，出水再用活性污泥过程或生物滤池进行处理。

图5.8所示的是几种生物吸着工艺过程示意图，图中（a）所示的生物吸着过程的污泥产量要大于类似的活性污泥过程。生物吸着过程会减少能耗，污泥产量增加会导致沼气产量增加。生物吸着过程产生的污泥可水解，使水中易降解有机物浓度增加，有利于后续生物脱氮或除磷过程的进行。

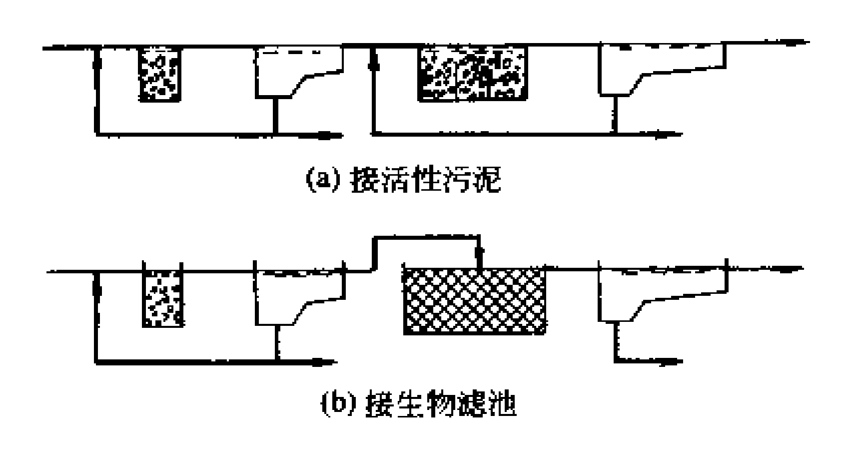


图5.8 生物吸着工艺过程示意图

5.4 设计

活性污泥过程的设计有简单与详细之分。有的设计目的仅为估

算过程的费用，有的则为建造完整的处理厂。一般有3种设计方法：①容量负荷设计；②污泥负荷设计；③计算机辅助过程设计。

5.4.1 容量负荷设计

该方法以BOD容量负荷为基础进行设计：

$$B_{V,BOD}=Q_1C_1/V_2$$

若被处理的废水的成分变化不大，且曝气池污泥浓度为一给定值，则可通过上述简单公式计算得到曝气池的体积。但实际运行中曝气池内污泥浓度常变化较大。

处理普通城市污水(10℃)的活性污泥过程的设计参数可见表5.5。如果温度低于10℃，则利用这些参数时活性污泥过程的效率会降低。

表5.5 普通活性污泥过程工艺参数范围

(一般城市污水，$T=10$℃，$C_1=0.2\sim0.4$kgBOD/m³ 或 $0.4\sim0.8$kgCOD/m³)

参数	符号	单位	范围		
			污泥负荷 0.05~0.10 kgBOD/(kgSS·d)	污泥负荷 0.20~0.30 kgBOD/(kgSS·d)	污泥负荷 0.50~0.60 kgBOD/(kgSS·d)
污泥浓度	X_{SS}	kgSS/m³	4.0~7.0①	3.0~5.0①	3.0~5.0①
	X_{VSS}	kgVSS/m³	2.5~4.5①	2.0~3.5①	2.0~3.5①
	X_{COD}	kgCOD/m³	3.5~6.5①	3.0~5.0①	3.0~5.0①
SS中的VSS		%	65~70	70~75	70~75
容量负荷	$B_{V,BOD}$	kgBOD/(m³·d)	0.2~0.6①	0.6~1.5①	1.5~3.0①
污泥负荷	$B_{X,BOD}$	kgBOD/(kgVSS·d)	0.08~0.15	0.3~0.45	0.7~0.85
产率常数	Y_{BOD}	kgSS/kgBOD	0.6~0.9	0.9~1.1	0.9~1.2
	Y_{COD}	kgCOD/kgCOD	0.3~0.5	0.4~0.6	0.4~0.6
处理效率	E_{BOD}	%	90~95	85~90	80~90
	E_{COD}	%	75~85	70~80	65~80
泥龄	θ_X	d	15~20	3~6	1~3

① 欧洲数值，北美的数值约为以上数值的50%。

曝气池有效体积 V_2 可利用下式计算：

$$V_2=Q_1C_1/B_{V,BOD} \quad (5.13)$$

容量负荷设计一般用于活性污泥过程的初步设计，不能用于实

际工程详细设计计算。

例 5.7 试用容量负荷法设计一活性污泥过程，废水参数如表 5.6 所示，要求出水为 0.020kgBOD/m^3。

表 5.6 某城镇在旱季和雨季的水质参数

参数	单位	旱季取值	雨季取值
Q_1	m^3/d	5000	9000
	m^3/h(最大值)	420	750
C_1	kgBOD/m^3	0.240	0.160
	kgCOD/m^3	0.510	0.360
	kgTN/m^3	0.040	0.028
	kgTP/m^3	0.012	0.007
Q_1C_1	kgBOD/d	1200	1440
	kgCOD/d	2550	3240
	kgTN/d	200	252
	kgTP/d	60	63

解：旱季和雨季的 BOD 去除率分别是：旱季 $E_{BOD}=(240-20)\div240=0.92$，雨季 $E_{BOD}=(160-20)\div160=0.88$。根据表 5.5 可知，BOD 去除率为 90%～95% 时，容量负荷 $B_{V,BOD}$ 须为 0.2～0.6kgBOD/(m^3·d)；BOD 去除率为 85%～95% 时，容量负荷 $B_{V,BOD}$ 须为 0.6～1.5kgBOD/(m^3·d)。因此设计时应以旱季（BOD 去除率为 90%～95%）参数为基础（曝气池体积计算值较大）。

假设 $B_{V,BOD}=0.4$kgBOD/(m^3·d)，根据式（5.13）可得：

$$V_2=Q_1C_1/B_{V,BOD}=1200\text{kgBOD/d}\div0.4\text{kgBOD/(m}^3\cdot\text{d)}=3000\text{m}^3$$

根据 2.1.4 节可知，废水人口当量 $1PE_{废水}=0.2m^3/d$，$1PE_{BOD}=0.06$kgBOD/d，因此根据表 5.6 中的 Q_1 值（旱季）：

$$\text{废水的人口当量 } PE_{废水}=Q_1/0.2=5000\text{m}^3/\text{d}\div0.2\text{m}^3/\text{d}=25000\text{PE}$$

$$\text{BOD 的人口当量 } PE_{BOD}=Q_1C_1/0.06=1200\text{kgBOD/d}\div0.06\text{kgBOD/d}=20000\text{PE}$$

废水或 BOD 的人口当量 PE 值会有偏差，原因在于城市污水中掺入了工业废水，或有渗滤或渗漏现象。

5.4.2 污泥负荷或泥龄设计

活性污泥过程的工程设计宜利用污泥负荷或泥龄来进行。处理普通有机废水的活性污泥过程可使用污泥负荷进行设计，而含硝化过程或涉及缓慢生长微生物去除废水酚、氰化物等特定污染物的活性污泥过程则须使用泥龄进行设计。

BOD 污泥负荷定义为：

$$B_{X,BOD}=Q_1C_{BOD,1}/(X_2V_2)$$

若利用 BOD 污泥负荷进行设计，则曝气池的有效体积为：

$$V_2=Q_1C_{BOD,1}/(X_2B_{X,BOD}) \qquad (5.14)$$

污泥负荷设计用参数可见表 5.5。

虽然长期以来污泥负荷是一般生物处理设计的首选参数，但对于生物除磷、共沉淀、硝化和反硝化等过程的设计，使用污泥负荷作为设计参数有可能产生较大误差，有时则不可能进行。

若将泥龄作为设计参数，则可使用好氧泥龄。根据式（5.9）可得 $\theta_x=M_X/F_{SP}=V_2X_2/F_{SP}$，取 $M_X=V_2X_2$，可得：

$$V_2=\theta_XF_{SP}/X_2$$

例 5.8 试利用污泥负荷设计一活性污泥过程，废水特征如表 5.6 所示，出水水质为 0.020kgBOD/m^3。已知旱季时活性污泥过程的污泥浓度为 4.5kgSS/m^3，雨季为 4.0kgSS/m^3。

解：由例 5.7 可知：旱季 $E_{BOD}=0.92$，雨季 $E_{BOD}=0.88$。根据式（5.14）可知旱季曝气池体积 $V_{2,旱季}$ =（1200kgBOD/d）/（4.5kgSS/m^3）· $B_{X,BOD}$。从表 5.5 可知，污泥负荷为 0.05～0.1kgBOD/(kgSS·d)时 BOD 的处理效率可达 90%～95%。当处理效率为 92%时，旱季污泥负荷 $B_{X,BOD}$为 0.07。在雨季时可假定 $B_{X,BOD}$为 0.2。因此曝气池体积：

$$V_{2,旱季}=1200\div(4.5\times0.07)=3810(\mathrm{m}^3)$$

$$V_{2,雨季}=1440\div(4.0\times0.20)=1800(\mathrm{m}^3)$$

取旱季负荷为设计基础，曝气池的体积应为 $3800m^3$。该体积比例 5.7 中的 $3000m^3$ 略大，原因是这里的污泥浓度略小，而利用容量负荷进行计算时未考虑污泥浓度变化，造成有效体积估计过低。

5.4.3 计算机辅助设计

活性污泥过程运行时有的参数会产生日变化，对处理结果会有影响。可以编写计算机程序来估算这种影响，表 1.1 所示的活性污泥过程模型系数表即为计算机编程使用的基础数据。但若设计传统的、较简单的活性污泥过程，则不需要使用这种程序。计算机编程对于较复杂的活性污泥过程设计很重要。

利用计算机模型进行设计的主要困难是确定废水特征数据及确定模型内化学计量系数与反应动力学参数。若无废水的详细分析数据，则对于普通城市污水来说，可采用表 1.7～表 1.10 的数据；而对于工业废水和非典型城市污水来说，需对废水进行详细分析。程序中的化学计量系数及动力学参数，对于城市污水可采用表 5.7 的数值，对于其他种类的废水则需要进行实验测定。须注意各系数或参数之间的相关性。例如，若使用 3 Monod 方程或 4 Monod 方程计算微生物生长速率时，在模型中要使用 μ_{max} 的较高值进行补偿。在实际运行中，有一些系数或参数会显著变化，如水解常数 k_h、自养菌比生长速率常数 $\mu_{max,A}$、异养菌衰减常数 b_H、有机物饱和常数 K_S 和反硝化菌分离 η_g。

表 5.7 活性污泥过程数学模型常用数据（20℃）

常数	单位	数值			
		UCTASP 模型	P111 模型	EFOR 模型	No.1 模型
化学计量系数					
Y_A	gCOD/gN	0.15	0.24	0.24	0.24
Y_H	gCOD/gCOD	0.67	0.57	0.67	0.67
f_i		0.08	0.10	0.08	0.08
$f_{B,N}$	gN/gCOD	0.068	0.07	0.086	0.086
$f_{XI,N}$	gN/gCOD	0.068	0.06	0.02	0.06
动力学参数					
$\mu_{max,H}$	d^{-1}	3.2	4.0	6.0	6.0

续表

常数	单位	数值			
		UCTASP 模型	P111 模型	EFOR 模型	No.1 模型
$\mu_{max,A}$	d^{-1}	0.45	1.0	0.8	0.8
$K_{S,COD}$	$gCOD/m^3$	5	20	25	20
K_{S,O_2}	gO_2/m^3	0.002	0.25	0.2	0.2
K_{S,NO_3}	$gNO_3^- -N/m^3$	0.1	0.5	0.5	0.5
$K_{S,NH_4,A}$	$gNH_4^+ -N/m^3$	0.002	0.5	0.4	0.4
$K_{S,O_2,A}$	gO_2/m^3	1.0	0.8	1.0	1.0
b_H	d^{-1}	0.62	0.5	0.62	0.62
b_A	d^{-1}	0.04	0.15	0.15	
η_g		0.33	0 8	0.8	0.8
η_h		0.35	0.35		0.4
k_h①	gCOD/(gCOD·d)	1.35	1.5	5.0	3.0
K_X	gCOD/gCOD	0.027	0.02	0.03	0.03

① 数值与模型中速率表达式有关。

对于普通活性污泥过程而言，溶解氧浓度是重要参数，利用计算机模型可估算曝气池的耗氧速率。图 5.9 所示曲线分别为活性污泥过程耗氧速率实验值及模型计算值。

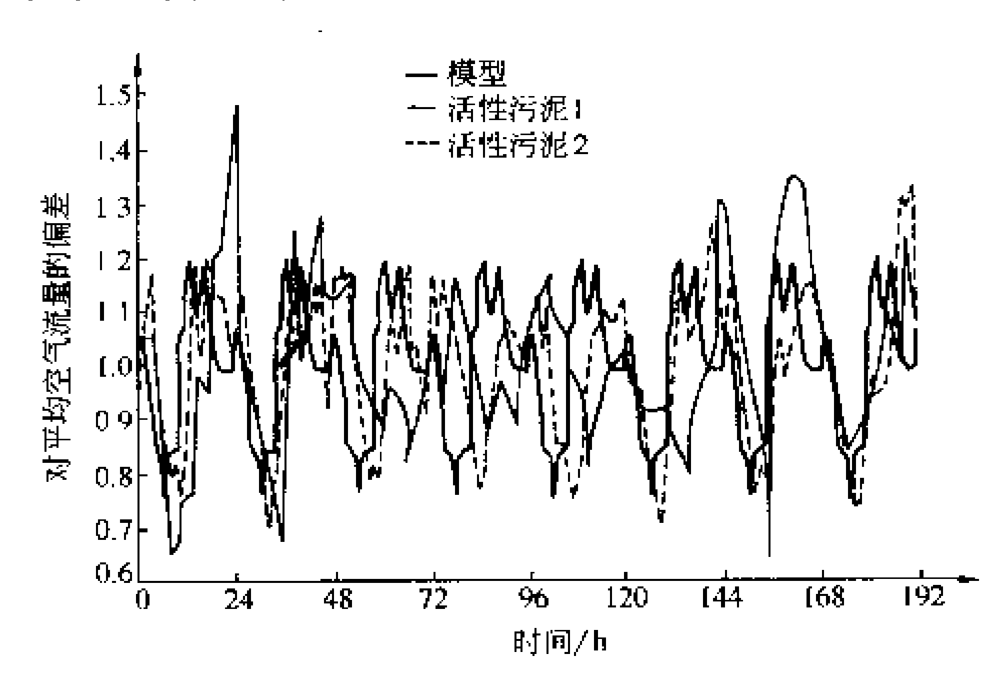


图 5.9 活性污泥过程氧耗的实验值与模型计算值的比较

6 生 物 滤 池

生物滤池是有机废水好氧处理的设施。与活性污泥不同之处是，活性污泥过程中的微生物呈悬浮生长，而生物滤池中的微生物附着在固体表面形成生物膜。生物膜具有较高的致密性与粘附性，因此能附着在固体表面，承受废水过滤时的冲击。生物滤池的水力停留时间很短，在水中的游离细菌会被冲走。

生物滤池的缺点是对废水有机物的去除效率较低。原因是有机物须通过分子扩散才能进入生物膜内实现生物氧化，而该扩散过程速率较低。要理解生物滤池的功能，须先了解扩散现象。

6.1 生物膜动力学

理想生物膜动力学模型可见图 6.1。生物膜外侧水中基质浓度

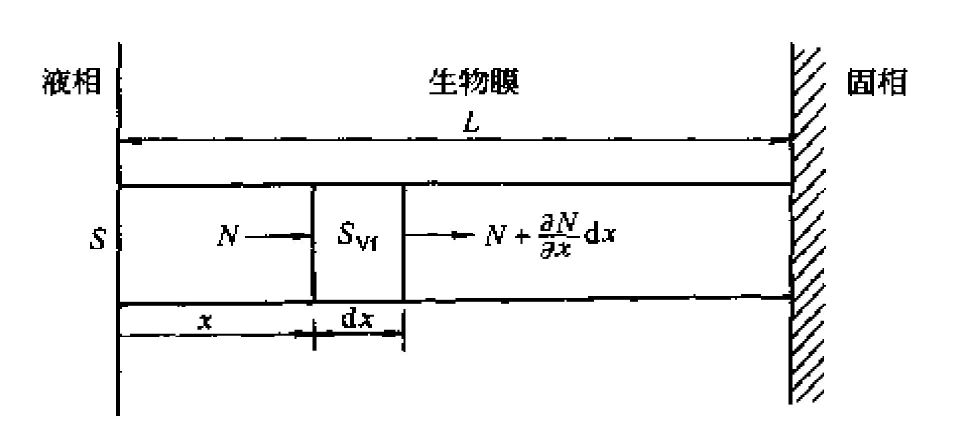


图 6.1 理想生物膜动力学模型

为 S，基质分子通过扩散作用进入生物膜，扩散系数为 D。对于生物膜内一体元，稳态时的物质守恒方程为：输入量＝输出量＋去除量。用符号表示为：

$$N = N + (\partial N/\partial x)dx + r_{Vf}dx$$

式中 N 为通过单位截面积（$y-z$ 平面）的基质通量，量纲为

$ML^{-2}T^{-1}$；r_{Vf}为生物膜内有机物反应速率，量纲为 $ML^{-3}T^{-1}$；$\partial N/\partial x = -r_{Vf}$。由于横截面上的物质传递是由扩散造成的，因此有：

$$N = -D(\partial S_{Vf}/\partial x)$$

$$\partial N/\partial x = -D(\partial^2 S_{Vf}/\partial x^2)$$

$$\partial^2 S_{Vf}/\partial x^2 = r_{Vf}/D$$

式中　S_{Vf}为生物膜内基质浓度。上述方程表示浓度分布的二阶偏导数是浓度分布的曲率。若无反应发生，则浓度分布呈线性，例如在水相中的扩散，见 6.3 节。若通过反应有物质生成，则分布曲线向上弯曲；若通过反应有物质去除，则分布曲线向下弯曲。

上述方程可以通过设定与特征参数相关的变量改变成无量纲的形式。令：

$$S_{Vf} = S_{Vf}/S, \quad \xi = x/L$$

S，L 为常数。代入上述方程可得：

$$\partial^2 S_{Vf}/\partial \xi^2 = r_{Vf}L^2/DS$$

r_{Vf}可为零级反应或一级反应，由此上述二阶微分方程可有两个解。

6.1.1　一级反应

对于一级反应：

$$r_{Vf} = k_{1Vf}S_{Vf}$$

式中　k_{1Vf}为一级速率常数，单位为 d^{-1}。则有：

$$\partial^2 S_{Vf}/\partial \xi^2 = (k_{1Vf}L^2/D)s_{Vf} = \alpha^2 S_{Vf}$$

其中

$$\alpha = (k_{1Vf}L^2/D)^{0.5}$$

配齐方程得：

$$\partial^2 S_{Vf}/\partial \xi^2 + 0\cdot(\partial S_{Vf}/\partial \xi) - \alpha^2 S_{Vf} = 0$$

该常系数二阶齐次微分方程的特征方程为：

$$R^2 - \alpha^2 = 0, \quad R = \pm\alpha$$

α 为实数值时解为：

$$S_{Vf} = Ae^{\alpha\xi} + Be^{-\alpha\xi}$$

由于 $\xi=0$ 时 $S_{Vf}=1$，$\xi=1$ 时 $\partial S_{Vf}/\partial\xi=0$，可得常数 A 和 B，解可写成：

$$S_{Vf}=\cosh\alpha\xi-\tanh\alpha\sinh\alpha\xi$$

利用有关公式，因

$$\alpha=(k_{1Vf}L^2/D)^{0.5}$$

可进一步得到：

$$S_{Vf}=[\cosh\alpha(1-\xi)]/\cosh\alpha \tag{6.1}$$

式(6.1)为无纲量表达式,数值与生物膜几何尺寸及扩散能力有关。该无纲量表达式给出不同数值时生物膜的基质浓度分布与去除效率,可见图6.2。效率下降原因是生物膜传质能力有限。

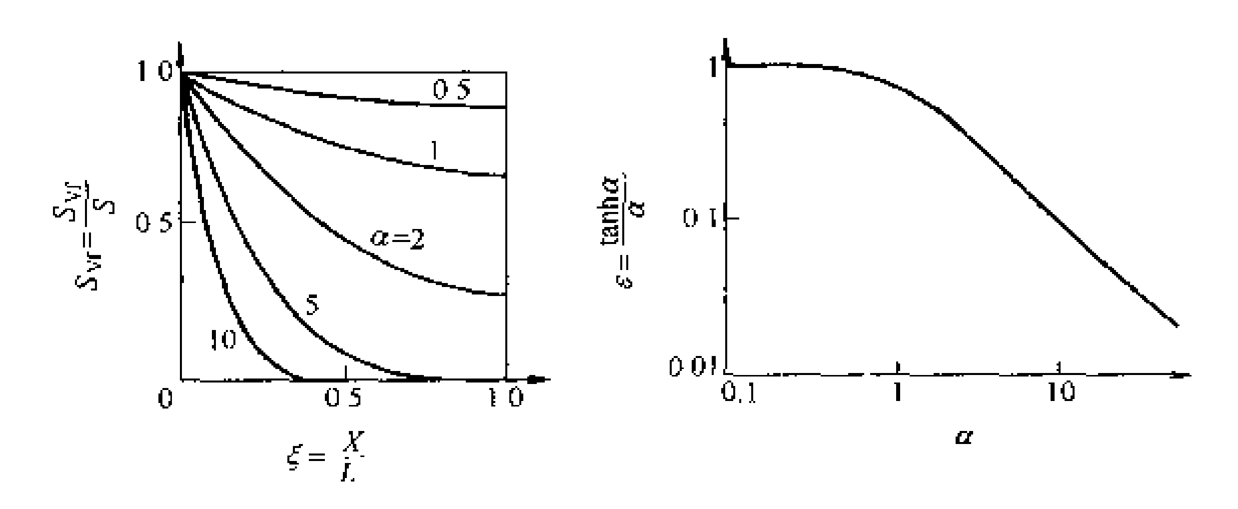


图6.2 生物膜浓度分布与效率因子图(一级反应速率)

生物膜界面处通量为：

$$N=-D(\partial S_{Vf}/\partial X)_{X=0}=-(D/L)(\partial S_{Vf}/\partial\xi)_{\xi=0}S$$

式（6.1）对 ξ 求微分可得 $\partial S_{Vf}/\partial\xi$ 表达式，代入上式可得：

$$N=(D/L)(\alpha\tanh\alpha)S=k_{1Vf}L(\tanh\alpha/\alpha)S$$

由此可知，若生物膜内基质降解为一级速率方程，则生物膜外液相基质通过界面向生物膜传递也为一级速率方程。

生物膜界面的基质传递速率与生物膜外的基质浓度成正比。膜表面单位面积的基质去除速率（即膜界面基质传递速率）为：$r_A=r_{Vf}\partial x=-\partial N$。因为浓度扩散为由高到低，在 x 方向 ∂N 为负值，故 $-\partial N$ 为正值，因此可得：

$$r_A = N = k_{1Vf} L S \varepsilon$$

式中

$$\varepsilon = \tanh\alpha / \alpha$$

单位膜表面的反应速率常数：

$$k_{1A} = k_{1Vf} L \varepsilon$$

式中　k_{1A}是基质降解速率常数；ε 是效率因子。

在图 6.2 中，效率因子是描述生物膜几何尺寸和扩散系数的无纲量参数 α 的函数。$\alpha<1$ 时 ε 接近 1.0，即效率为 100%，该生物膜可完全穿透。$\alpha>1$ 时

$$\varepsilon = \tanh\alpha / \alpha \approx 1/\alpha = (D/k_{1Vf})^{0.5} / L$$

式中　$(D/k_{1Vf})^{0.5}$为长度量纲，可看成有效扩散距离。对于厚生物膜

$$k_{1A} = k_{1Vf} L (D/k_{1Vf})^{0.5} / L = (D k_{1Vf})^{0.5} \tag{6.2}$$

6.1.2　零级反应

对于零级反应，生物膜降解基质的速率与基质浓度无关：

$$r_{Vf} = k_{0Vf} \tag{6.3}$$

$$\partial^2 S_{Vf} / \partial \xi^2 = k_{0Vf} L^2 / DS \tag{6.4}$$

全积分得：

$$S_{Vf} = (k_{0Vf} L^2 / 2DS) \xi^2 + K_1 \xi + K_2$$

在生物膜表面处 $\xi = 0$，$S_{Vf} = 1$，代入上述积分式可得 $K_2 = 1$。在生物膜底部（若基质可穿透生物膜）$\xi = 1$，$\partial S_{vf} / \partial \xi = 0$（基质浓度不再变化），将积分式微分并代入上述数值，可得：

$$K_1 = -k_{0Vf} L^2 / DS$$

将求得的 K_1、K_2 代入上述积分式，可得方程：

$$S_{Vf} = (k_{0Vf} L^2 / 2DS) \xi^2 - (k_{0Vf} L^2 / DS) \xi + 1 \tag{6.5}$$

令

$$\beta = (2DS / k_{0Vf} L^2)^{0.5}$$

可得

$$S_{Vf} = \xi^2 / \beta^2 - 2\xi / \beta^2 + 1 \tag{6.6}$$

生物膜中的浓度分布可见图 6.3。根据$\partial N/\partial x=-r_{Vf}$，则$-\partial N/=r_{Vf}\partial x$。因为浓度扩散为由高到低，在 x 方向∂N 为负值，故$-\partial N$ 为正值，两边积分得：

$$N=r_{Vf}x=r_A$$

r_A为单位面积反应速率，等于单位面积通量 N。若生物膜完全有效，即生物膜整个厚度发生有机物的去除过程，则 x 为膜厚L，可得生物膜表面单位面积传质通量：

$$N=r_{Vf}L$$

因反应为零级速率，根据式（6.3）知 $r_{Vf}=k_{0Vf}$，故单位面积传质通量 N 或基质表面反应速率r_A 为：

$$r_A=N=k_{0Vf}L$$

上式相应于整个生物膜均有效，即膜的最里层也发生零级去除反应。但是，这意味着在 $\xi=1$ 时基质浓度必须大于 0，结果会导致 $\beta>1$。若此条件未满足，即膜非完全有效，则须改变边界条件，有：

$$\xi=\xi'\text{时}，S_{Vf}=0；\ \xi=\xi'\text{时}，\partial s_{Vf}/\partial\xi=0$$

式中　ξ'是生物膜的有效部分。在生物膜表面处，$\xi=0$，$S_{Vf}=1$，代入式（6.5）可得 $K_2=1$。在生物膜有效部分的底部，$\xi=\xi'$时 $S_{Vf}=0$，$\xi=\xi'$时$\partial s_{Vf}/\partial\xi=0$，将式（6.5）微分并代入上述条件，可得：

$$K_1=-(k_{0Vf}L^2/DS)\xi'$$

将求得的 K_1、K_2 代入式（6.5），可得方程：

$$S_{Vf}=(k_{0Vf}L^2/2DS)\xi^2-(k_{0Vf}L^2/DS)\xi'\xi+1 \qquad (6.7)$$

因 $\xi=\xi'$时 $S_{Vf}=0$，代入式（6.7）可得：

$$\xi'=(2DS/k_{0Vf}L^2)^{0.5}=\beta$$

$$S_{Vf}=\xi^2/\beta^2-2\xi\xi'/\beta^2+1$$

上述条件下生物膜内基质的浓度分布也可见图 6.3。

从式(6.7)可得，无纲量参数 β 表示基质所能穿透的生物膜厚度，因而 β 被称为穿透度。

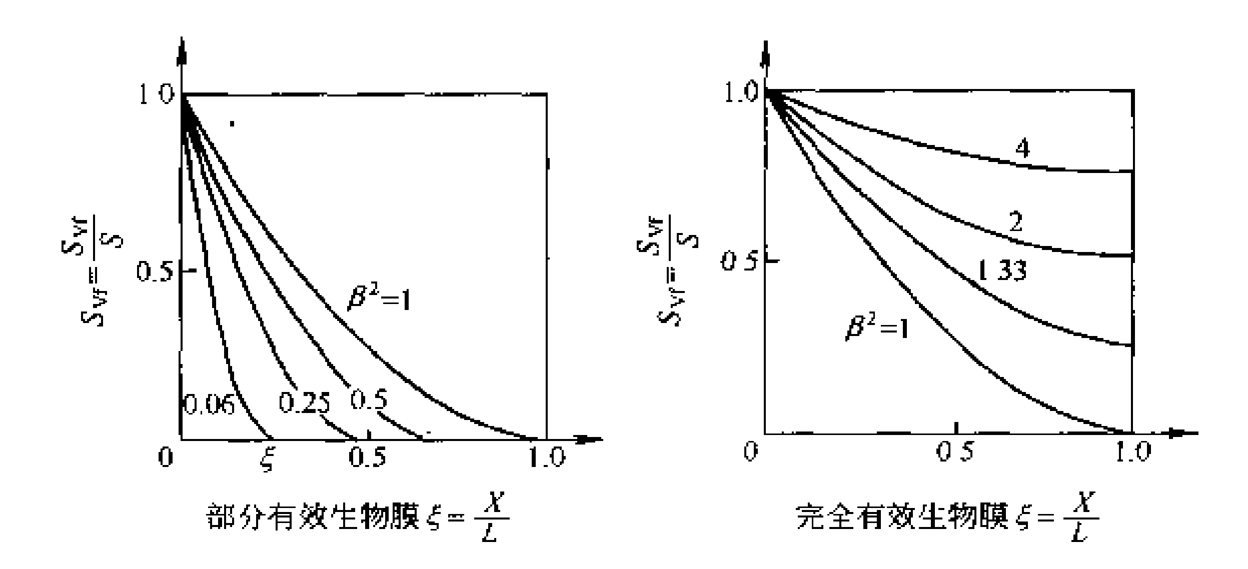


图 6.3 生物膜中的基质浓度分布（一级速率方程）
（左：基质不能穿透生物膜；右：基质穿透生物膜）

对于生物膜表面的整个质量传递过程，将基质浓度单独列出，基质通量为：

$$r_A = N = L\xi k_{0Vf} = (2k_{0Vf}D)^{0.5}S^{0.5} \tag{6.8}$$

由式（6.8）可知，若在完全有效生物膜中基质去除为零级反应，则生物膜外侧水相的基质进入膜的通量或去除速率仍为零级反应，即水相中基质去除速率与水相基质浓度 S 无关；若在部分有效生物膜中基质去除为零级反应，则生物膜外侧水相的基质进入膜的通量或去除速率为半级反应，即水相基质去除速率与水相基质浓度 S 有关。因此，对于完全有效生物膜：

$$r_A = k_{0A} = k_{0Vf}L$$

对于部分有效生物膜：

$$r_A = k_{0.5A}S^{0.5} = (2k_{0Vf}D)^{0.5}S^{0.5}$$

$$k_{0.5A} = (2k_{0Vf}D)^{0.5}$$

例 6.1 一可溶易降解高浓有机物由生物滤池上方流入滤池，水中溶解氧浓度接近饱和（$8g/m^3$）。在扩散进入生物膜时，有机物被氧化，耗氧速率常数为 $k_{0f,O_2} = 200000g/(m^3 \cdot d)$。溶解氧的扩散系数为 $D_{O_2} = 1.7\times10^{-4}m^2/d$。试求溶解氧穿透生物膜的厚度。

解：氧穿透生物膜的厚度为：

$$\beta L = (2DS/k_{0Vf})^{0.5} = (2\times1.7\times10^{-4}\times8/200000)^{0.5}$$
$$= 1.17\times10^{-4}(\mathrm{m}) = 117(\mu\mathrm{m})$$

若生物膜的厚度小于 117μm，则该生物膜为完全有效。若生物膜厚度大于 117μm，则该生物膜为部分有效，且不论厚度是多少，基质降解速率都是半级反应，此时氧对膜的表面通量或氧的表面反应速率可计算如下：

$$速率常数\ k_{0.5A,O_2} = (2k_{0Vf}D)^{0.5}$$
$$= (2\times200000\times1.7\times10^{-4})^{0.5}$$
$$= 8.2(\mathrm{g}^{0.5}\cdot\mathrm{m}^{0.5}/\mathrm{d})$$
$$r_{A,O_2} = 8.2\times8^{0.5} = 23[\mathrm{gO_2}/(\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{d})]$$

在实际运行中，滴滤池中生物膜厚度通常大于 117μm（约 1mm），因此部分穿透和半级反应处于优势。

描述生物膜中反应的数学模型为：

一级

$$k_{1A} = k_{1Vf}L\varepsilon, \varepsilon = \tanh\alpha/\alpha, \alpha = (k_{1Vf}L^2/D)^{0.5} \tag{6.9}$$

零级

$\beta>1$ 时，$k_{0A} = k_{0Vf}L$

$\beta<1$ 时，$k_{0.5A,O_2} = (2k_{0Vf}D)^{0.5}, \beta = [2DS/(k_{0Vf}L^2)]^{0.5}$

上述 3 种级数反应的速率常数之间的关系可以用下式表示：

$$k_{0Vf} = k_{1Vf}K_S \tag{6.10}$$

式中　K_S 是生物膜中仅存一级和零级反应且反应速率相同时的基质浓度，或者是使用 Monod 方程时的饱和常数。因此可得以下计算式：

一级

$$\kappa = r_A/k_{0A} = (k_{1Vf}L\varepsilon/k_{0Vf}L)S = \varepsilon S/K_S$$

零级

$$\kappa = r_A/k_{0A} = 1 \quad (\beta>1)$$

$$\kappa = r_A/k_{0A} = k_{0.5A,O_2}S^{0.5}/k_{0A}$$
$$= (2k_{0Vf}DS^{0.5})^{0.5}/(k_{0Vf}L) = \beta = (2^{0.5}/\alpha)(S/K_S)^{0.5} \quad (\beta<1)$$

以上各式的含义可见图 6.4。$\alpha<2$ 时，不存在半级反应；$\alpha>2$ 时，半级反应在一级和零级反应之间形成过渡区，该过渡区易和 Monod 动力学方程混淆。半级反应速率受生物膜中扩散状况制约，与扩散路径有关，而 Monod 方程在理论上适用于单个菌种。

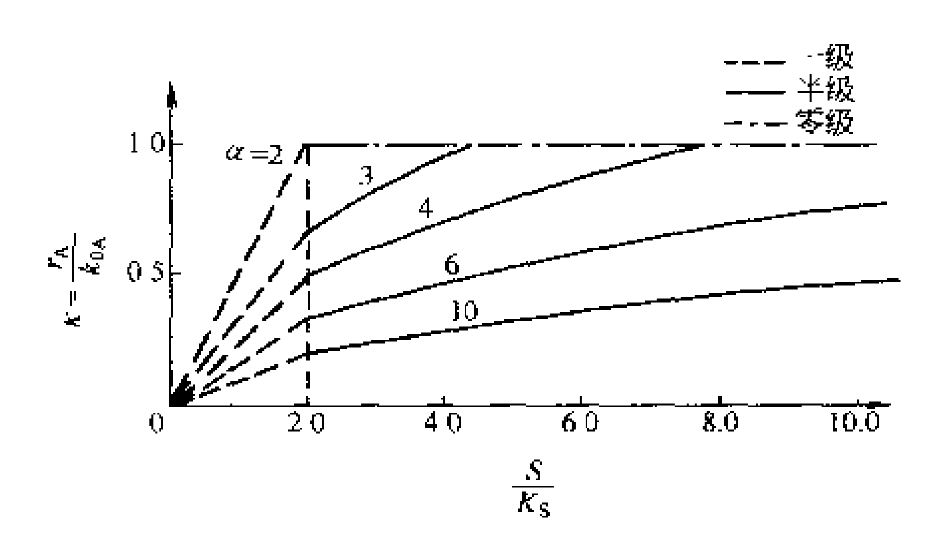


图 6.4 反应速率作为膜外基质浓度函数的无量纲表示

例 6.2 在生物滤池的尾部，易降解有机物的浓度为 $10g/m^3$。已知 $K_S=10g/m^3$，$k_{0Vf}=300kg/(m^3\cdot d)$，生物膜厚度为 $200\mu m$，扩散系数为 $0.4\times10^{-4}m^2/d$。试求反应级数和反应速率。

解：$S/K_S=10/10=1$，根据图 6.4 可知，该反应的速率方程为一级速率方程。根据图 6.4 也可知，在 $S/K_S=2$ 时反应级数会发生变化。从一级反应变成半级反应时，$S=2K_S=20(g/m^3)$。

生物膜内一级反应速率常数为：

$$k_{1Vf}=k_{0Vf}/K_S=300\times10^3/10=30000(d^{-1})$$

$$\alpha=L(k_{1Vf}/D)^{0.5}=200\times10^{-6}\times[30000\div(0.4\times10^{-4})]^{0.5}=5.5,$$

$$\epsilon=1/\alpha=0.18\ll1$$

因此基质在该生物膜内仅扩散很有限的深度。

无扩散限制($\epsilon\approx1$)时，基质去除一级反应速率常数为：$k_{1A}=k_{1Vf}L=30000\times(200\times10^{-6})=6(m/d)$，生物膜表面基质反应速率为：

$$r_A = k_{1A} S_{org} = k_{1Vf} L S_{org} = 60[g/(m^2 \cdot d)]。$$

有扩散限制（$\varepsilon < 1$）时，基质去除一级反应速率常数为：$k_{1A} = 6 \times 0.18 = 1.1(m/d)$，生物膜表面基质反应速率为：

$$r_A = 60 \times 0.18 = 11.0[g/(m^2 \cdot d)]。$$

微生物（主要为生物膜和生物絮体）反应的扩散控制理论可以归纳为一个 n 级随机过程，其中控制参数 ϕ（Thiele 模数）为：

$$\phi = [(n+1) k_{nVf} L^2 S^{n-1} / 2D]^{0.5}$$

对于零级反应，可得：

$$\phi = (k_{0Vf} L^2 / 2DS)^{0.5} = 1/\beta$$

对于一级反应，可得：

$$\phi = (k_{1Vf} L^2 / D)^{0.5} = \alpha$$

6.2　生物膜动力学参数

生物膜中基质去除通过膜内微生物反应进行，生物膜上微生物的作用与悬浮态微生物相同。生物膜微生物生长速率方程为：

$$r_{V,XB} = \mu_{max}[S/(S + K_S)] X_B$$

式中　下角标 V 为生物膜体积。对于基质去除而言，反应速率近似零级或近似一级：

零级

$$r_{V,S} = k_{0Vf} = (\mu_{max}/Y_{max}) X_B$$

一级

$$r_{V,S} = k_{1Vf} S = (\mu_{max}/Y_{max})(S/K_S) X_B$$

式中动力学参数含义及数值与活性污泥过程相同。

生物膜中的微生物浓度远高于活性污泥中的微生物浓度。活性污泥过程污泥浓度通常为 2～6kgVSS/m^3，而生物膜过程微生物浓度通常为 10～60kgVSS/m^3。

生物膜过程须考虑扩散系数 D。该系数在生物膜中的测定值有不确定性，应用时须慎重。一般可认为扩散系数等于或略小于分子扩散系数，可以在有关手册中查到。物质在纯水中的扩散系数可

见表6.1；系数数值须再乘以0.8，见表6.2。须注意的是，物质在不同生物膜内的扩散系数可能会有较大不同，原因部分与膜的表面结构有关。

表6.1 物质在纯水中的扩散系数（25℃，$10^{-4}m^2/d$）

物质	D	物质	D	物质	D
O_2	2.1	CO_3^{2-}	0.4	NH_4^+	1.7
CO_2	1.6	CH_3COO^-	1.0	NO_2^-	0.9
HCO_3^-	1.0	$C_6H_{12}O_6$	0.6	NO_3^-	1.6

表6.2 生物膜中物质的扩散系数、化学计量系数及去除速率常数

物质	$D/(10^{-4}m^2/d)$	$v_{O_2,S}$①$/(gCOD/gO_2)$	$k_{0Vf}/[kgCOD/(m^3\cdot d)]$
氧气	1.7～2.1	—	25～200
乙酸	0.3～0.7	2.1	230～300
甲醇	0.8～4	1.2	40～110
葡萄糖	0.1～0.7	2.4	350～550
COD	0.3～0.6	1.4～2	50～500
BOD	0.3～0.6	0.8～1.2	25～250

① 与微生物生长有关。

微生物密度不是常数，因而难以预测。一般而言，微生物密度与其生长过程有关。在低基质浓度（有机物难降解）下生长的微生物密度较高，在可溶、易降解基质下生长的微生物密度较低。

例6.3 在一个理想混合滴滤池中，比表面积为$100m^2/m^3$。去除COD的生物膜厚1mm，动力学常数与活性污泥过程（表4.7）同，即$\mu_{max}=6d^{-1}$，$K_{S,COD}=20gCOD(B)/m^3$，$Y_H=0.67gCOD(B)/gCOD(S)$。生物膜中微生物浓度为$40kgVSS/m^3$，相当于$40\times1.4=56kgCOD(B)/m^3$。试求：①生物滤池中微生物的体积浓度；②若生物膜中COD浓度为$50g/m^3$，单位表面积能去除多少COD?

解：（1）微生物的体积浓度$X=100m^2/m^3\times(1\times10^{-3})m\times40kgVSS/m^3=4kgVSS/m^3=5.6kgCOD(B)/m^3$，可见滴滤池中有效微生物数量并不比活性污泥过程多。比表面积越大，微生物浓度

也就越大，如流态化床。

(2) 因为水中 COD 浓度大于 $2K_S$，故生物膜内 COD 去除反应为零级。

$$k_{0Vf}=(6\div0.67)\times56=500\text{kgCOD}/(\text{m}^3\text{生物膜}\cdot\text{d})$$

设有机物扩散系数为 $0.4\times10^{-4}\text{m}^2/\text{d}$，则：

$$K_{0.5A}=(2k_{0Vf}D)^{0.5}=(2\times500\times10^3\times0.4\times10^{-4})^{0.5}$$
$$=6.3\text{g}^{0.5}/(\text{m}^{0.5}\cdot\text{d})$$
$$r_A=6.3\times50^{0.5}=45\text{gCOD}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$$

这个过程去除了 $45\times100=4500\text{gCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$，相当于一个高速滴滤池（假定溶解氧足够，见例 6.5）。

6.3 水膜扩散

生物膜过程的效率除有膜内扩散控制外，水膜扩散即污染物从水相扩散至生物膜表面同样也是控制因素。若 h 为水膜传质系数 (m/d)，则水膜扩散通量为：

$$N=h(S-S_g)$$

若水膜扩散控制和生物膜扩散控制同时存在，且生物膜中基质降解为零级反应，因扩散通量前、后须相等，则可得水膜通量计算式：

$$N=h(S-S_g)=-D(\text{d}S_{Vf}/\text{d}x)_{x=0}$$

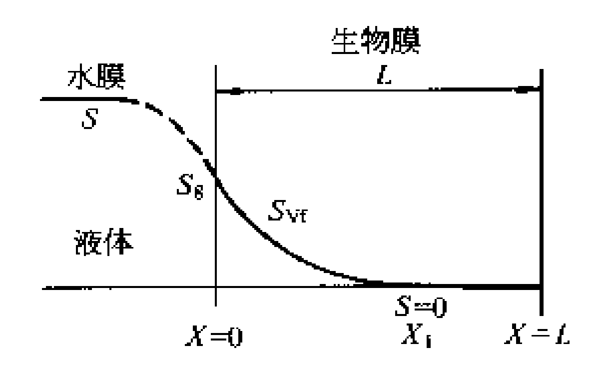


图 6.5 部分有效生物膜过程基质在水膜与生物膜内的浓度分布

基质浓度从水相中 S 到生物膜内 $S_f=0$ 的变化状况可见图 6.5。

对式 (6.4) 生物膜零级反应方程求积分可得：

$$S_{Vf}=(k_{0Vf}L^2/2DS)\xi^2+K_1\xi+K_2$$

式中 $S_{Vf}=S_{Vf}/S_g$，$\xi=x/L$。已知 $\xi=0$ 时，$S_{Vf}=S_g$，$\text{d}S_{Vf}/\text{d}\xi=(hL/D)(S_g-1)$；$\xi=\xi'$ 时，$S_V=0$，$\text{d}S_{Vf}/\text{d}\xi=0$。令无量纲数 $\lambda=hS/(k_{0.5A}S^{0.5})$，可得方程的解为：

$$r_A/(k_{0.5A}S^{0.5}) = [1 + 1/(4\lambda^2)]^{0.5} - 0.5\lambda$$

或

$$r_A/(hS) = 1/(2\lambda^2)\cdot[(1 + 4\lambda^2)^{0.5} - 1]$$

λ 值表示水膜扩散和生物膜内扩散的比值：$\lambda \to 0$ 时，$r_A \to hS$；$\lambda \to \infty$ 时，$r_A \to k_{0.5A}S^{0.5}$。计算结果可见图 6.6，在相应于一级速率方程的纯水膜扩散与相应于半级速率方程的生物膜扩散之间有一缓慢过渡区。

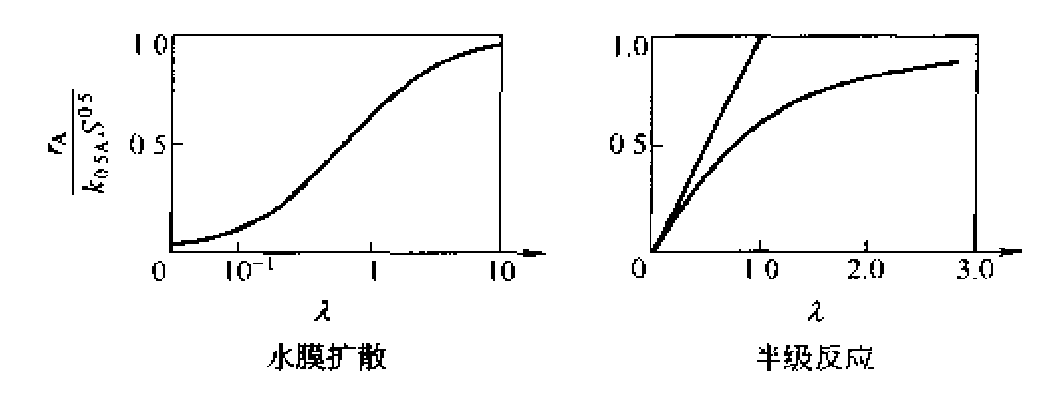


图 6.6　水膜扩散控制与生物膜扩散控制之间的转换

若生物膜中反应速率为一级，则膜的表面通量为：

$$N = h(S - S_g) = r_A = k_{1A}S_g$$

令 $\lambda = h/k_{1A}$，可得以下计算式：

$$r_A/k_{1A}S = \lambda/(\lambda + 1), r_A/hS = 1/(\lambda + 1)$$

但是反应速率级数在任何情况下均为一级，仅扩散状况能降低反应级数。在这种情况下，难以区分反应速率是水膜扩散控制及还是生物膜扩散控制。

例 6.4　在生物膜试验中，对试验结果的解释须考虑水膜扩散和生物膜扩散两种因素。图 6.7 中的数据点显示一厚生物膜中反硝化菌降解硝酸盐的表面比去除速率，关系式为：

$$r_A = 0.09S^{0.64}$$

反应速率相对半级反应有所偏移。同时可得：

$$h = 0.15\text{m/h}, k_{0.5A} = 0.13\text{g}^{0.5}/(\text{m}^{0.5}\cdot\text{h})。$$

若 S 为 50gNO_3 -N/m^3，反应速率为半级，因此指数 $n = 0.64$ 可归

因于数据位于半级反应（$n=0.5$）和一级反应（$n=1.00$）之间的过渡区。

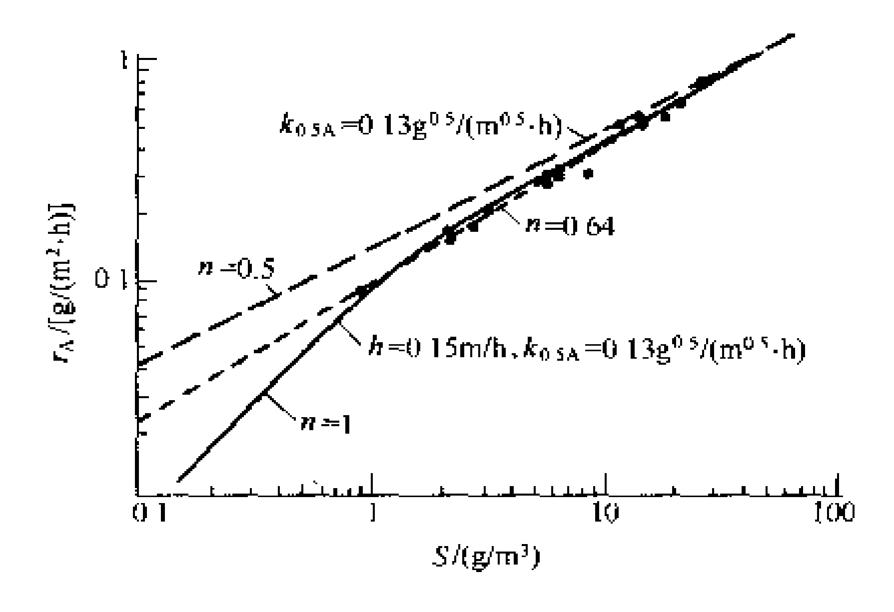


图 6.7 硝酸盐在生物膜反应器中表面比反应速率与水相硝酸盐浓度的关系

6.4 双组分扩散

废水生物处理通常为氧化还原过程，需要氧化剂和还原剂，在好氧过程中为氧及有机物。利用生物膜动力学计算可以获知何种物质控制有机物的去除速率。

对于氧化剂：

$$d^2 S_{Vf,ox}/dx^2 = k_{0,ox}/D_{ox}$$

积分可得：

$$S_{Vf,ox} = 0.5(k_{0,ox}/D_{ox})x^2 + K_{1,ox}x + K_{2,ox}$$

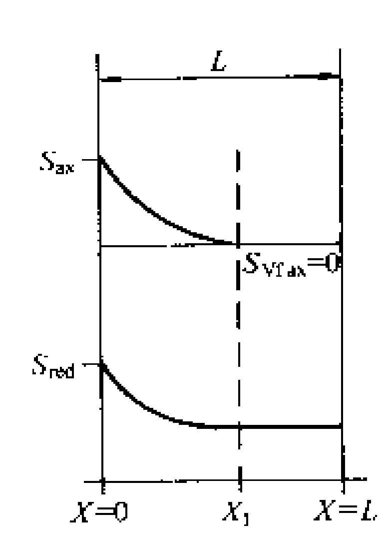
已知 $x=0$ 时 $S_{Vf,ox}=S_{ox}=K_{2,ox}$，$x=x_1$ 时 $dS_{Vf,ox}/dx=0$，$K_{1,ox}=-(k_{0,ox}/D_{ox})x_1$，算得 K_1、K_2 后代入积分式，可得：

$$S_{Vf,ox} = 0.5(k_{0,ox}/D_{ox})x^2 - (k_{0,ox}/D_{ox})x_1 x + S_{ox}$$

式中 ox 代表氧化剂；x_1 是生物膜某点，超过该点膜中无去除反应（某一物质已耗尽），可见图 6.8。

对于还原剂，类似于氧化剂的方程推导，可得方程：

$$S_{Vf,red}=0.5(k_{0,red}/D_{red})x^2-(k_{0,red}/D_{red})x_1x+S_{red}$$



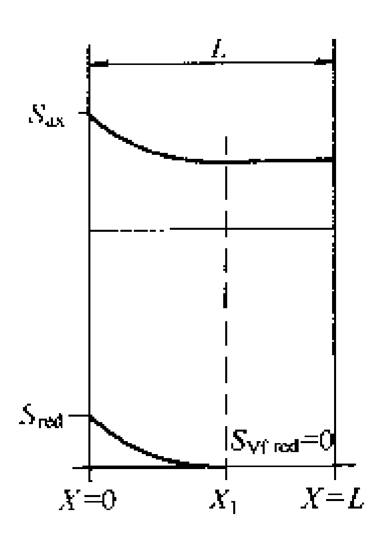


图 6.8 双组分生物膜部分穿透及
速率控制因素示意图

若有足够的还原剂（见图 6.8 左侧），氧化剂会在 $x=x_1$ 处耗尽，即 $x=x_1$ 时 $S_{Vf,ox}=0$，可得

$$x_1=\beta_{ox}L=(2D_{ox}S_{ox}/k_{0,ox}^{0.5})$$

$$r_{A,ox}=(2D_{ox}k_{0,ox})^{0.5}S_{ox}^{0.5}$$

同样可得：

$$r_{A,red}=k_{0,red}x_1=k_{0,red}(2D_{ox}S_{ox}/k_{0,ox})^{0.5}$$

还原剂的去除速率由氧化剂在生物膜中的穿透深度决定。还原剂可到达生物膜底部。当 $x>x_1$ 时因无氧化剂而不能被去除（见图 6.8 左侧）。

若氧化剂与还原剂在生物膜内穿透的距离分别为 β_{ox} 和 β_{red}，则有：

$$\beta_{ox}/\beta_{red}=(2D_{ox}S_{ox}/k_{0,ox})^{0.5}/(2D_{red}S_{red}/k_{0,red})^{0.5}$$

可得判据：$\beta_{ox}/\beta_{red}<1$ 时，氧化剂是还原剂去除速率的控制因素；$\beta_{ox}/\beta_{red}>1$ 时，还原剂是还原剂去除速率的控制因素。

令 $v_{ox,red}$ 为化学计量系数，同理可得到以下计算式：

$$S_{ox}/S_{red}=(D_{red}/D_{ox})(k_{0,ox}/k_{0,red})=(D_{red}/D_{ox})(1/v_{ox,red}) \tag{6.11}$$

以及判据：$S_{ox}/S_{red}<1$ 时，氧化剂是还原剂去除速率的控制因素；$S_{ox}/S_{red}>1$ 时，还原剂是还原剂去除速率的控制因素。

例 6.5 有一废水用生物膜过程处理，进水浓度为 150gCOD/m^3。废水有机物均可溶，在生物膜中可扩散。根据表 6.2，可知 $D_{O_2}=1.7\times10^{-4}\ m^2/d$，$D_{COD}=0.4\times10^{-4}\ m^2/d$，$v_{O_2,COD}=1.7gCOD/gO_2$，控制因素判据为：$S_{O_2}/S_{COD}<(D_{COD}/D_{O_2})(1/v_{ox,red})=(0.4\times10^{-4})\div(1.7\times10^{-4})\div1.7=0.14gO_2/gCOD$（或 =，或 >）？

若氧浓度小于 $0.14S_{COD}$，则氧为去除控制因素，此时废水进水的氧浓度须小于 $0.14gO_2/gCOD\times150gCOD/m^3=21gO_2/m^3$。实际上 15℃ 时空气在水中的饱和浓度为 $10gO_2/m^3<21gO_2/m^3$，因而能满足氧为去除控制因素的条件。

若生物滤池出水口处水中氧的浓度为 $2gO_2/m^3$，则出水 COD 的浓度应低于 $S_{O_2}/0.14=2\div0.14=14gCOD/m^3$，才可满足氧为去除控制因素的条件。

从本例题可知，用生物滤池处理可溶易降解有机物时，若仅用氧为氧化剂，则氧即为基质去除的控制因素。

6.5 生物滤池动力学

生物滤池对污染物去除的反应动力学可分两步进行分析：第一步，确定是氧还是有机物为过程速率控制因素；第二步，生物膜是部分厚度有效还是全部厚度有效，从而确定反应级数。分析过程如图 6.9 所示。

图 6.10 所示为一完全混合理想曝气池，其中含多相过程，不考虑水膜扩散。稳态时，若为零级反应，则：

$$r_A=k_{0A},S_3=S_1-k_{0A}A_{2*}/Q$$

若为半级反应，则：

$$r_A=k_{0.5A}S_3^{0.5},S_3^{0.5}=[(k_{0.5A}A_{2*}/2Q)^2+S_1]^{0.5}-(k_{0.5A}A_{2*}/Q)$$

若为一级反应，则：

$$r_A = k_{1A}S_3, S_3 = QS_1/(Q + k_{1A}A_{2*})$$

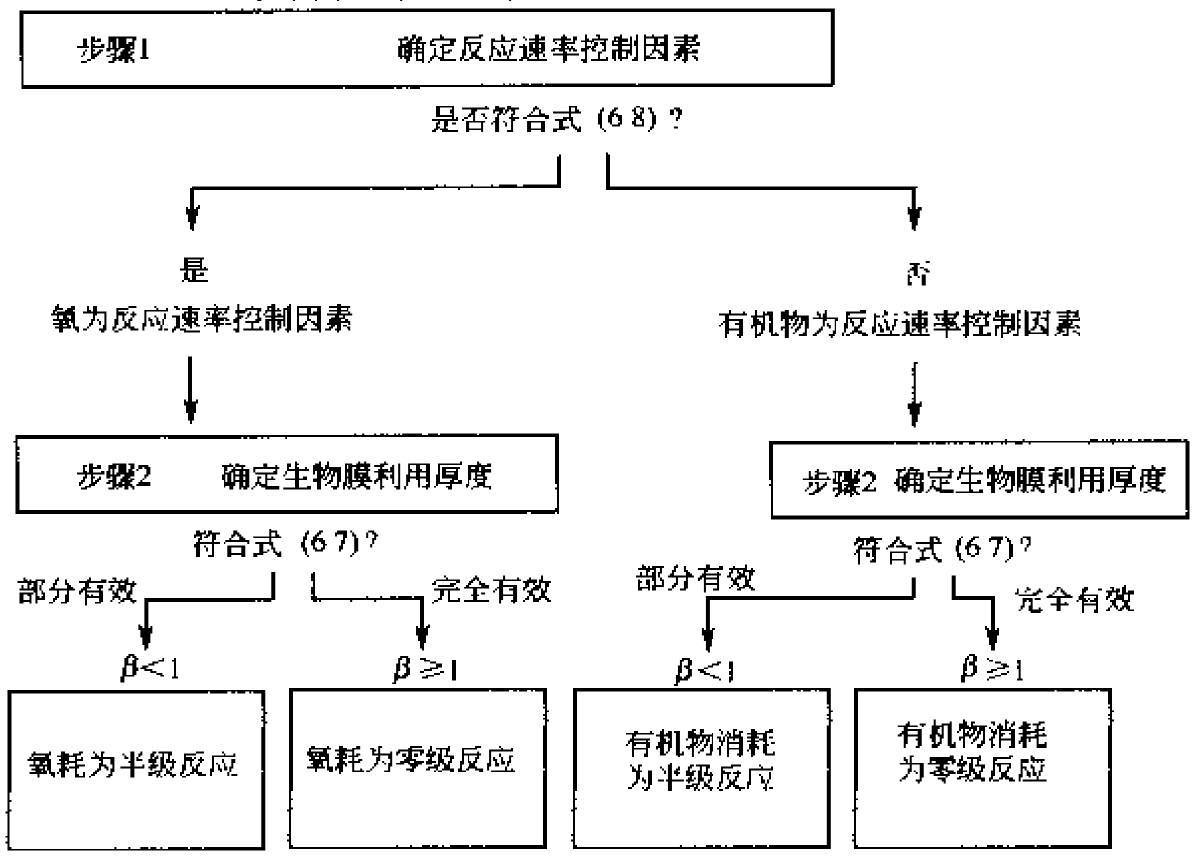


图 6.9 生物膜反应动力学分析步骤示意图

上述方程未考虑反应器体积或废水停留时间，可用于理想混合型滤池的过程仿真。例 6.4 的数据取自一生物转盘去除硝酸盐过程，该过程具理想混合特征。

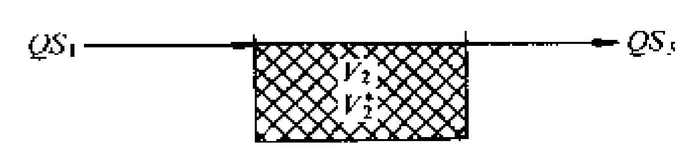
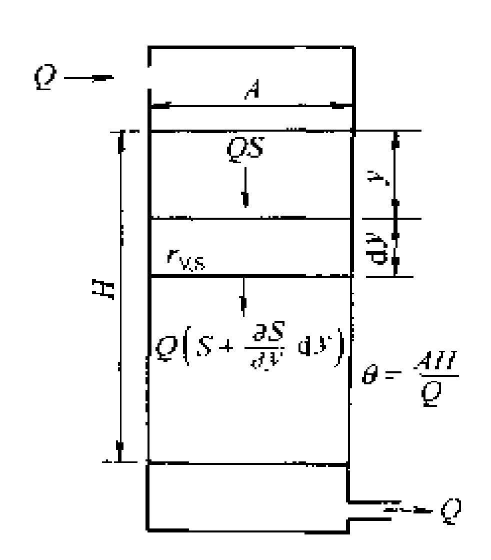


图 6.10 多相理想混合反应器示意图

浸没式生物滤塔可看成是推流式生物反应器，见图 6.11，废水自上而下。对于反应器中一体元，稳态时：

$$\underset{\text{输入}}{QS} - \underset{\text{去除}}{r_{V,S}A\mathrm{d}y} = \underset{\text{输出}}{Q(S + \partial S/\partial y)\mathrm{d}y}$$

式中 Q 为滤池流量；S 为基质浓度；A 为滤池截面积；$r_{V,S}$为基质体积去除速率。



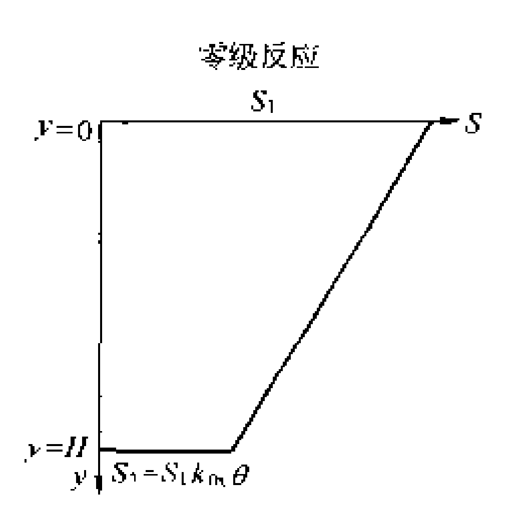


图 6.11　浸没式生物滤塔过程示意图

基质浓度随滤塔高度的变化率为：

$$\partial S/\partial y = -r_{V,S}(A/Q) \tag{6.12}$$

令 $s=S/S_1, \eta=y/H, HA=V, \theta=V/Q$，可得上式的无量纲形式：

$$\partial S/\partial \eta = (-r_{V,S}/S_1)\theta$$

式中　θ 为水力停留时间（相应于空滤池）。

若 ω 为单位滤池体积中滤料的表面积，则

$$r_{V,S} = \omega r_{A,S}$$

若 $r_{A,S}$ 为零级反应，则有：

$$\partial S/\partial \eta = (-k_{0V}/S_1)\theta$$

$$S = 1-(k_{0V}/S_1)\theta\eta$$

$$E=(S_1-S)/S = 1-S = (k_{0V}/S_1)\theta\eta \quad [0<(k_{0V}/S_1)\theta<1]$$

式中　E 是处理效率。

若 $r_{A,S}$ 为半级反应，则有：

$$r_V = \omega r_A = \omega k_{0.5A}S^{0.5} = k_{0.5V}S^{0.5} = k_{0.5V}S_1^{0.5}S^{0.5} \tag{6.13}$$

$$\partial S/\partial \eta = (-k_{0.5V}/S_1^{0.5})\theta^{0.5}S^{0.5}$$

$$S = [1-0.5(k_{0.5V}/S_1^{0.5})\theta\eta]^2$$

$$E = 1-[1-0.5(k_{0.5V}/S_1^{0.5})\theta\eta]^2$$

若 $r_{A,S}$为一级反应，则有：

$$\partial S/\partial\eta = -k_{1V}\theta S$$

$$S = \exp(-k_{1V}\theta\eta)$$

以上计算式表示一定反应级数和进水浓度下处理效率和停留时间的关系。有时生物膜反应器内会存在3种不同的反应级数，原因是存在生物膜扩散作用。若进水的浓度很高，足以使基质扩散至生物膜的底部，此时反应为零级反应。经过一段时间处理，废水浓度下降，基质在生物膜内扩散距离不能到达膜底，此时膜为部分有效，反应即为半级反应。当经处理生物膜外侧的基质浓度更低时，反应速率会下降到一级反应。此时，整个生物膜的反应速率均为一级，基质的去除效率较低。

零级反应和半级反应之间的转化可由以下判据来确定：若$\beta = 1, S_0 = L^2 k_{0Vf}/(2D)$，则

$$\begin{cases} k_{0V} = \omega k_{0A} & (S > S_0) \\ k_{0.5V} = \omega(2k_{0Vf}D)^{0.5} & (S < S_0) \end{cases}$$

半级反应和一级反应之间的转化可由以下判据来确定：若$S_1 = 2K_S$，则

$$\begin{cases} k_{0.5V} = \omega(k_{0Vf}D)^{0.5} & (S > S_1) \\ k_{1V} = k_{1Vf}L\varepsilon(S < S_1) \end{cases}$$

例 6.6 一淹没式滤塔高4m，塑料填料，比表面积为 $100m^2/m^3$，额定滤速为 1m/h。废水的浓度为 $500gCOD/m^3$。过程其他数据可见例6.3和例6.5。对滤塔持续通入空气，以保证曝气充分，使滤塔内自上而下溶解氧浓度均为 $2gO_2/m^3$。试求滤塔效率 k_{0V}。

解：根据例6.5，从滤塔顶端到滤池内 $S_{O_2}/S_{COD} = 0.14gO_2/gCOD$ 的位置，溶解氧为速率控制因素，该处 COD 为 $14g/m^3$。在滤塔上部，基质去除速率为半级反应。因溶解氧浓度为常数，因此溶解氧消耗速率为零级反应。计算式为：

$$k_{0V} = \omega k_{0.5A,O_2} S_{O_2}^{0.5}$$

$$k_{0.5A,O_2} = (2D_{O_2} k_{0f,O_2})^{0.5}$$

$$k_{0f,O_2} = (\mu_{max}/Y_H)X(1/v_{O_2,COD})$$

代入已知数据，可得：

$$k_{0f,O_2} = (6 \div 0.67) \times 56 \times (1 \div 1.7) = 295[kgO_2/(m^3 \cdot d)]$$

$$k_{0.5A,O_2} = (2 \times 1.7 \times 10^{-4} \times 295 \times 10^3)^{0.5} = 10[(gO_2)^{0.5}/(m^{0.5} \cdot d)]$$

因此

$$k_{0V} = 100 \times 10 \times 2^{0.5} = 1400[gO_2/(m^3 \cdot d)]$$

相当于去除速率为 $2400gCOD/(m^3 \cdot d)$。

以上结果与例 6.3 的结果 [$4500gCOD/(m^3 \cdot d)$] 差距较大，原因是在例 6.3 中未考虑氧对去除速率的控制作用，因此例 6.3 的结果有缺陷。

该生物滤塔的负荷为 1 m/h，或 $24m^3/(m^2 \cdot d)$，或 $500 \times 10^{-3} \times 24 = 12kgCOD/(m^2 \cdot d)$。滤塔去除效率为 $2400gCOD/(m^3 \cdot d)$，乘以 4m 得 $9600gCOD/(m^2 \cdot d)$。因此出水中 COD 剩余负荷为 $2400gCOD/(m^2 \cdot d)$，相当于出水浓度为 $2400COD/(m^2 \cdot d) \div 24m^3/(m^2 \cdot d) = 100gCOD/m^3$。由于 $100gCOD/m^3 > 14gCOD/m^3$，因此废水 COD 浓度不是去除速率的控制因素。

6.6 生物滤池质量平衡

生物滤池一般无须污泥回流，因为生物膜上污泥浓度已足够大，且生物膜比表面积也足够大。因此一般流程中可不设二沉池来回流污泥（详见第 7 章）。但后续沉淀仍有必要，因过滤出水中有颗粒物，如生物膜脱落物及进水所含悬浮固体。

6.6.1 无回流过程

稳态时生物滤池的质量平衡如下（图 6.12）：

$$Q_1 C_1 - r_{V,S} V_2 = Q_3 C_3$$

基质去除速率可通过污泥浓度 X_2 表示：

$$r_{V,S} V_2 = r_{X,S} V_2 X_2 \tag{6.14}$$

由于 X_2 为活微生物浓度，一般未知，实际计算去除速率时将速率与生物膜填料的体积或表面积相关联。

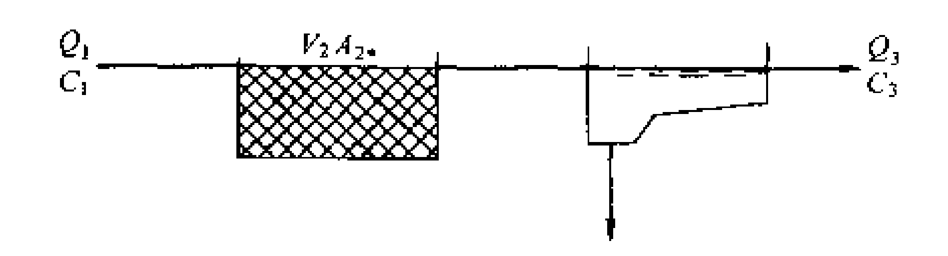


图 6.12　无回流生物滤池示意图

若使用单位填料面积表示去除速率，则式（6.14）可写成：

$$Q_1C_1 - r_{A,S}A_{2*} = Q_3C_3$$

式中　$r_{A,S}$为单位面积去除速率［kgCOD/（m^2·d)］，A_{2*}为载体的总面积（m^2）。

6.6.2　有回流过程

多数生物滤池设有回流，如图 6.13 所示。回流比 R 定义为：

$$R = Q_6/Q_1 \qquad (6.15)$$

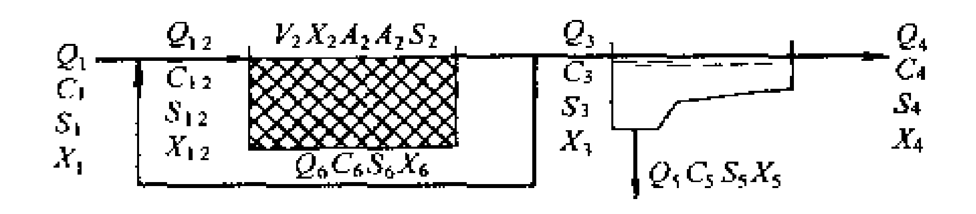


图 6.13　有回流生物滤池示意图

回流的目的是使滤池中废水保持稳定流动形式。同时回流也可降低滤池进水浓度，进而改变反应级数或溶解氧对过程速率的控制能力，对过程的进行产生影响。

有回流生物滤池基质去除的计算式与无回流过程相同，但是反应项受回流过程影响。

6.7　基本概念

生物滤池的基本概念与活性污泥过程类似。

6.7.1　处理效率

$$E = (C_1 - C_4)/C_1$$

与活性污泥设备的处理效率相似，这个处理效率也包括了二沉池沉

降的效率。

6.7.2 回流比

定义见式（6.15）。

6.7.3 体积负荷

$$B_V = Q_1 C_1 / V_2 \tag{6.16}$$

$Q_1 C_1$ 为单位时间进入生物滤池的质量，定义在回流点之前计算（见图 6.13）。体积负荷速率不能通过回流获得提高。

6.7.4 生物膜表面积

可表示生物滤池水平截面积，也可表示滤池填料表面积。下式可用于计算填料表面积：

$$A_{2*} = \omega V_2$$

式中 ω 是填料比表面积（如 m^2/m^3）。水平截面积 A_2 可用于计算水力表面负荷速率。

6.7.5 有机表面负荷

表示滤池填料的表面负荷：

$$B_{A,C} = Q_1 C_1 / A_{2*}$$

6.7.6 水力表面负荷

或称额定滤速，见图 6.13：

$$B_{A,V} = Q_{1.2} / A_2 = (Q_1 + Q_6) / A_2 \tag{6.17}$$

该参数可表示通过生物膜的流量，也可表示与生物膜厚度有关的水力侵蚀程度。

6.7.7 污泥产量

为单位时间离开生物滤池的污泥量：

$$F_{SP} = Q_5 X_5 + Q_4 X_4$$

6.7.8 剩余污泥产量

为污泥产量 F_{SP} 中的 $Q_5 X_5$ 部分，在过程中需进一步处理。

6.8 生物膜反应器类型

在去除废水中的有机物时，生物膜反应器须具备以下条件：处

理过程所需微生物可附着在生物膜载体上（过滤介质）；废水可与生物膜有效接触；生物膜生长能被控制，无堵塞现象；可向水中充氧，使有机物降解。

生物膜反应器中膜载体一般为石块、木材或塑料，对这些载体的表面微生物均可有效附着。在水和废水处理中须注意微生物对载体表面的粘附作用，具体数据须经试验获得。不能粘附在载体表面的微生物会被水冲走；不能降解有机物的微生物不能存活（见4.1.2小节）。

用生物膜反应器处理废水时，废水须不断流过生物膜表面，使生物膜表面的废水不断更新。传统生物滤池固定生物膜而使废水流过膜表面，而在生物转盘中则使生物膜不断在废水中转动。生物膜和水的接触方式对处理效率影响很大。对生物膜生长的控制及供氧方式将在6.10.1和6.10.2小节中讨论。

6.8.1 滴滤池

滴滤池是传统的生物膜反应器。滴滤池中过滤介质固定，一般为5～20cm的石块或塑料制件。废水被均匀布洒在滤池石块上，过滤后的废水在滤池下部被收集、排出。滤池底部须保持通风，以确保通过滤池的空气流量稳定。但不必对滤池强制通风，滤池介质、废水和周围空气之间的温度变化可以不断更新空气，实现废水在过滤过程中的曝气。滴滤池能满足微生物粘附、废水和生物膜接触以及废水再曝气方面的要求。

控制生物膜的生长速率是滴滤池的重要工作。过去曾采用低速过滤工艺对膜的生长进行生物学控制，但生物膜仍可能生长，导致滤池内局部堵塞。滤池堵塞会阻碍氧气流动，从而造成局部生物膜坏死、脱落。低速滤池内会栖息、聚集蠕虫、蚴等高级生物，引起生物膜的坏死、脱落，降低滤池的处理效率，产生新的堵塞。同时，低速生物滤池占地面积大，只适用于小流量废水的处理。因此，低速生物滤池的使用受到限制。

若对低速生物滤池增加负荷，即增加废水流量或浓度，滤池堵塞现象会加剧，因生物膜不会因缺氧而坏死、脱落，使滤池堵塞现

象消除。但当废水滤速超过一定数值，生物膜的厚度受水力冲刷因素控制，此时堵塞现象会缓解。此类生物滴滤池目前仍大量存在。

近年滴滤池有重新发展的趋势，因采用塑料作过滤介质，过滤介质比表面积获得提高，而质量大大降低，可以加大滤池高度，承受较大负荷，同时建造费用也不高。此类生物滤池常用于高浓有机废水的预处理。

6.8.2 浸没式滤池

浸没式生物滤池（或称生物滤塔）内过滤介质位于水面以下。生物滤池中的过滤介质分固定式的过滤介质及移动式的滤池介质两种。

6.8.2.1 固定式介质

图 6.14 所示为浸没式生物滤池示意图。设计时须注意生物膜厚度及水中溶解氧浓度的控制。

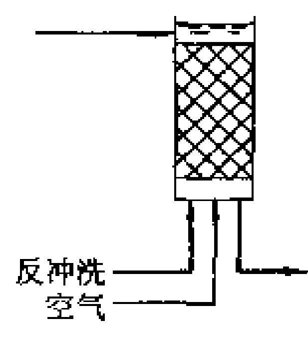


图 6.14 浸没式滤池示意图（固定式介质）

生物膜厚度的控制和防止滤池堵塞有两种方法。①选择能顺利流过废水的过滤介质。介质在滤池内堆积后能形成较大空隙，由于水流的冲刷作用，可以控制生物膜厚度。但这种滤池介质的比表面积较小，滤池体积较大。②使用水流对滤池进行反冲洗。此时介质一般为砂粒，在水流的冲击下呈悬浮状旋转，产生相互摩擦，使砂粒上的生物膜被磨损。

若生物滤池用于去除废水有机物，则须供氧。空气可从滤池底部通入。气泡上升时，即对滤池中的水充氧。

废水可从浸没式固定介质滤池的顶端输入，称为降流式；也可从底部输入，称为升流式。

6.8.2.2 移动式介质

在使用固定介质滴滤池和浸没式固定介质生物滤池的基础上，20 世纪 70 年代开发出了具有移动式介质的滤池。移动式介质生物滤池的 3 种形式可见图 6.15～图 6.17。

图 6.15 为膨胀式介质滤池示意图，滤池中的废水升流通过滤

池介质（如沙粒）。只要滤池上下压力梯度较小，则介质不会随水流上升，在滤池内保持静止状。但若滤池底部水流上升的压力等于滤池内水与介质的重力，则介质会上浮，介质颗粒可移动。膨胀式介质滤池水流上升压力须维持在恰好能使介质颗粒发生移动的水平，介质所占空间较静止时膨胀30%～40%。由于介质颗粒呈悬浮态，相互间不断发生摩擦，因此可控制生物膜的厚度。但在膨胀式滤池内生物膜厚度的具体控制方法尚需进一步研究。

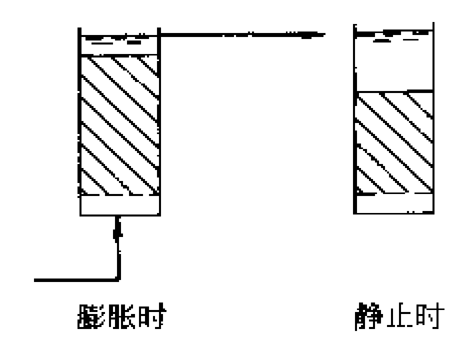


图 6.15　膨胀式介质滤池示意图

若进一步提高滤池进水的压力或滤速，则介质会在空间膨胀的基础上颗粒间进一步远离，介质膨胀达 100%，形成流态化床，见图 6.16。在流态化生物滤床内，水流上升速率和介质颗粒沉降速率形成平衡。滤池内废水的上升速率与介质的膨胀程度形成对应关系。滤池内介质颗粒相互分离，并随着水流紊动旋转，使废水和生物膜之间形成良好的接触。但是，流态化使滤池内介质颗粒碰撞频率下降，生物膜厚度增加。可设置独立的液槽，将附着生物膜的滤池介质引入液槽，进行强化搅拌，使生物膜部分与介质脱离，然后通过沉淀将介质与脱落的膜污泥分离，以此来控制滤池内生物膜的厚度。流化生物滤池内微生物浓度可达 40kgVSS/m^3。流化生物滤池反应器的稳定运行尚需进一步积累经验。

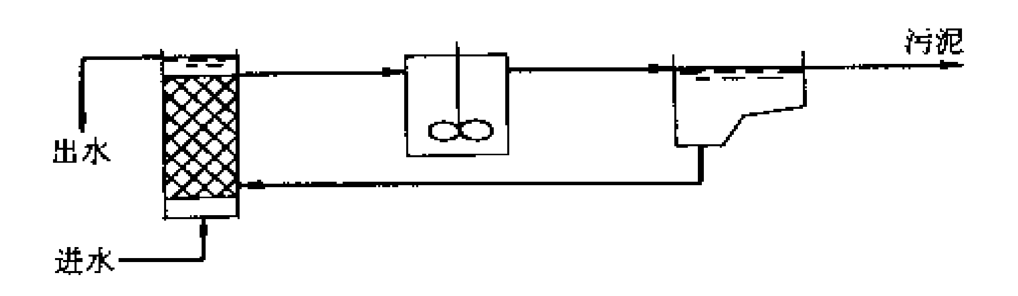


图 6.16　流态化生物滤池示意图
（中间设搅拌液槽，用以控制生物膜厚度）

另一种移动式生物滤池为悬浮生物膜反应器。在流态化滤池中，介质的悬浮状态依靠进水升流来维持；而在悬浮生物膜反应器里，介质的悬浮状态依靠搅拌来维持，见图6.17。活性污泥过程也可吸取悬浮生物膜反应器的优点，即在曝气池内投加惰性物质，使之粘附生物膜。由于投加固体惰性介质，曝气池中生物膜絮体质量增加，絮体粒度变大，因而沉降速率增大，易在二沉池中分离。但是，要使曝气池中附着在惰性介质上的污泥维持良好的悬浮、混合状态，能耗会有所提高，同时污泥含惰性介质，也使污泥后续处理装置复杂化。目前在活性污泥过程中投加过滤介质形成污泥膜的方法仍处于实验阶段。

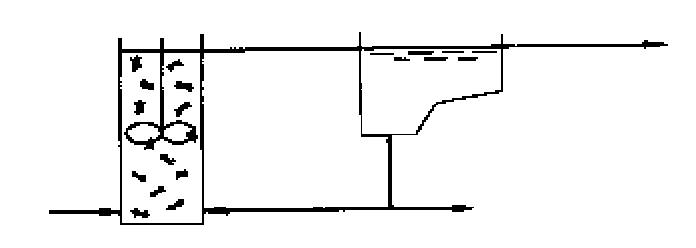


图 6-17　悬浮生物膜反应器示意图

6.8.3　生物转盘

图 6.18 为生物转盘示意图。生物转盘是由一组塑料制成的圆形盘片，盘片上附着有生物膜，半浸没在废水池中。生物膜盘片比表面积较大，可获得较高的处理效率。转盘旋转能耗较低，但能产生足够的曝气以及水和生物膜的有效接触。生物膜的厚度由水流紊动控制，而水流紊动由转盘旋转速度调节。生物转盘广泛应用于小型废水处理厂。

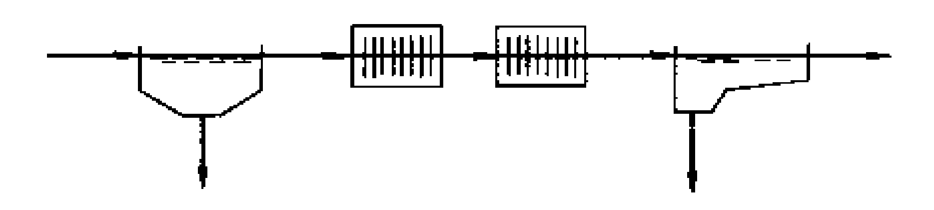


图 6.18　生物转盘示意图

6.9　设计

目前生物滤池的设计规范来自传统生物滤池多年的运行经验，其基础是滤池的水力负荷或有机物负荷以及废水的停留时间。这些设计规范十分简单，但很实用。这些设计规范不是来自对生物滤池

内具体反应历程的理解，而是来自对大量生物滤池设计及运行数据的系统研究。但在使用这些设计规范时需结合实际情况进行适当调整，这是因为设计规范本身只是一些基本及原则的考虑。

6.9.1 滴滤池

设计依据为滤池的体积负荷速率和水力表面负荷速率。表 6.3 列出了滴滤池设计参数。

表 6.3 石块介质滴滤池处理普通城市污水的设计参数

负荷等级	低	中[①]	正常	高
有机体积负荷速率/[gBOD/(m^3·d)]	200	200～450	450～750	>750
水力表面负荷速率/(m/h)	约 0.2	0.4～0.8	0.6～1.2	>1.2
估计处理效率/%	92±10	88±12	83±15	75±20
估计出水浓度/(gBOD/m^3)	<20	<25	20－40	30－80

① 有造成堵塞的倾向，实际中不使用。原因是有机负荷过大，生物膜生长速率高于坏死速率；同时水力负荷过小，不能通过水力侵蚀控制生物膜的厚度。

处理效率为：

$$E=93-0.017B_V[B_V<1000\text{gBOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})]$$

式中 E 为处理效率，以百分率表示。若滴滤池有机体积负荷速率 $B_V=400\text{gBOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$，处理、沉淀后出水 24 小时混合水样浓度为 5～20gBOD/m^3。若 $B_V=1000\text{gBOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$，则 24 小时混合水样浓度为 20～50gBOD/m^3。

若滴滤池中无硝化反应，一般推荐设计参数 $B_V=400\text{gBOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$，$0.5<B_{A,V}<1.0\text{m/h}$，$R<1.0$。对于塑料介质的滴滤池，推荐设计参数 $B_A=4\text{gBOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$，$0.8<B_{A,V}<1.8\text{m/h}$（比表面积 ω 为 $100<\omega<200\text{m}^2/\text{m}^3$），$R<1.0$。

表 6.3 列出的设计参数仅适用于普通城市污水，因其组成相对稳定。文献中滴滤池处理城市污水的结果曲线（以处理效率或出水浓度表示）差别很大，说明实际运行中的许多情况未进入设计规范考虑范围，例如滤池介质、表面积、进水浓度和废水有机物的性质等。尽管滴滤池设计规范建立在大量实用滴滤池成功设计的基础上，但在使用设计规范时仍须仔细考虑各种影响因素。

例 6.7 一滴滤池直径为 10m，高为 2m，处理生活污水和工业废水的混合物，流量为 $235m^3/d$，BOD 浓度为 $500g/m^3$。求体积负荷速率和回流比。

解：根据式（6.16）可得体积负荷速率为

$$B_V = Q_1 C_1 / V_2 = Q_1 C_1 / \pi r^2 h$$

代入已知数据，可得：

$$B_V = 235m^3/d \times 500gBOD/m^3 \div [\pi \times (5m)^2 \times 2m]$$
$$= 748gBOD/(m^3 \cdot d)$$

该负荷介于正常负荷和高负荷之间。

回流速率由滤池水力表面负荷速率控制，根据表 6.3 水力表面负荷速率取值 1.2m/h。根据式（6.17）可以确定回流速率 Q_6：

$$B_{A,V} = (Q_1 + Q_6)/A_2$$

代入已知数据，可得：

$$1.2m/h \times 24h/d = (235m^3/d + Q_6) \div [\pi \times (5m)^2]$$

因而

$$Q_6 = 2027m^3/d$$

回流比 $R = Q_6/Q_1 = 2027m^3/d \div 235m^3/d = 8.6$

该回流比较高。由表 6.3 数据可知，水力表面负荷速率或相应的回流比会随有机体积负荷速率的增加而提高。对于高浓度工业废水而言，回流是不现实的。因此，滴滤池现广泛采用塑料介质，滤池内高度可加大，但造价不高。塑料介质滴滤池不需要大的水力负荷，因介质间空隙体积较大，可防止滤池堵塞现象发生。但塑料介质滴滤池处理效率一般不高，因此塑料滴滤池一般仅用于废水预处理。

6.9.2 生物转盘

生物转盘设计中的有机负荷目前尚无统一标准。由表 6.4 可知，生物转盘的有机负荷可以为 $5 \sim 26gBOD/(m^2 \cdot d)$。设计时，生物转盘的有机负荷数据须采用生产该生物转盘的公司所提供的数据。生物转盘的有机负荷以转盘面积（m^2）计，而不是以转盘所在的池体积（m^3）计算。

表 6.4　生物转盘有机负荷

（15℃时，普通城市废水，出水浓度小于 15gBOD/m³）

负荷推荐值/[gBOD/(m²·d)]	年份	公司或部门
14	1974	Steels
8.5	1978	Murphy and Wilson
26	1976	Autotrol Corp.
13	1977	Envirodisc Corp.
4.9	1974	Ontario Ministry of Environment
8～10	1980	Abwassertechnische Vereinigung

6.9.3　其他类型生物滤池

浸没式生物滤池目前应用还不广泛，尚无有机负荷推荐值数据。流态化床的最大有机负荷一般为 10 kgBOD/(m³·d)。

6.9.4　处理可溶有机物生物滤池

对处理可溶有机物而言，目前尚无基于生物膜理论的生物滤池的设计规范。6.1 节曾介绍过此类生物滤池设计的设计方法。该设计分为以下 4 个阶段（第Ⅰ，Ⅱ阶段的计算方法可见图 6.9）。

阶段 0：确定生物膜反应级数，通常为零级反应。

阶段Ⅰ：用式（6.11）计算判断控制因素是溶解氧还是有机物。

阶段Ⅱ：计算生物膜是全部有效（$\beta \geqslant 1$）还是部分有效（$\beta < 1$）。生物膜一般为部分有效的，即 $\beta < 1$。

阶段Ⅲ：对于完全混合过程，有机物被生物膜的去除速率可通过质量平衡计算，如式（6.14）所示。有机物的去除速率 $r_{A,S}$或溶解氧的消耗速率 r_{A,O_2}可用以下方程计算。

若 $\beta \geqslant 1$，则基质去除速率为：

$$r_{A,S} = k_{0Vf,S} L$$

溶解氧消耗速率为：

$$r_{A,O_2} = k_{0Vf,O_2} L$$

式中

$$k_{0Vf,O_2} = k_{0Vf,S} / v_{O_2,S}$$

若 $\beta<1$，且有机基质为控制因素，则：

$$r_{A,S}=(2D_{O_2,2}k_{0Vf,S}S_2)^{0.5}=k_{0.5A,S}S_2^{0.5}$$

若 $\beta<1$，且溶解氧为控制因素，则：

$$r_{A,O_2}=(2\cdot D_{O_2,2}\cdot k_{0Vf,O_2}\cdot S_{O_2,2})^{0.5}=k_{0.5A,O_2,2}\cdot S_{O_2,2}^{0.5}$$

若有机物为速率控制因素，则生物滤池中有机物的质量平衡为：

$$Q_1C_1-k_{0.5A,S}S_2^{0.5}A_{2*}=Q_4C_4+Q_5C_5$$

式中符号含义可见图 6.13。生物滤池有机物去除及氮去除时半级反应速率常数可见表 6.5。

表 6.5　生物滤池半级反应常数

过　程	装　置	基　质	$k_{0.5A}$①/[$g^{0.5}/(m^{0.5}\cdot d)$]
有机物的氧化	实验转盘	乙酸	3.5~6.2
		氧气	3.2~4.1
		甲醇	1.4~1.8
		氧气	4.2
		葡萄糖	3.2~3.8
		氧气	3.3
硝化作用	转盘	氨	1.5
		氧气	3.8
	实验滤池	氨	5.6
		氧气	1.4
	实验转盘	氨	4.5
		亚硝酸盐	5.1
反硝化作用		甲醇	2.8~5.4
		硝酸盐	0.6~3.7
		硝酸盐	3.1

① $k_{0.5A}=(2D_{S,2}k_{0Vf})^{0.5}$。

例 6.8　现用生物滤池处理一工业废水，流量为 $100m^3/d$，乙酸(HAc)浓度为 $500g/m^3$。滤池由若干单元组成，每个单元面积为 $500m^2$。在满负荷运行时，水中溶解氧浓度可维持在 $4\ g/m^3$。假定每个单元内均为理想混合，生物膜为部分有效，$k_{0.5A,O_2}=3.5g^{0.5}/(m^{0.5}\cdot d)$。试求当 $K_{S,HAc}=2gHAc/m^3$ 时，达到出水小于 $2K_{S,HAc}$ 需要多少单元？

解：第一个单元中溶解氧对去除速率起控制作用

$$r_{A,O_2}=3.5\times 4^{0.5}=7[gO_2/(m^2\cdot d)]$$

$$r_{A,O_2}A_{2*}=7\times 500=3500[gO_2/d]$$

由例 4.2 可知，去除 1molHAc（60gHAc）消耗 $0.9molO_2$（$0.9\times 32=29gO_2$），故 $v_{O_2,HAc}=60\div 29=2.1$（$gHAc/gO_2$），则 $r_{A,HAc}A_{2*}=3500\times 2.1=7.3$（kgHAc/d）。

已知有机物浓度为 $C_1=S_1=500g/m^3$，则 $Q_1C_1=100\times 500\times 10^{-3}=50(kgHAc/d)$，因此至少需要 $50\div 7.3=7$ 个单元串联才能满足有机物去除的要求。

该生物滤池前 6 个单元中溶解氧的浓度为速率控制因素。经过 6 个单元处理，HAc 日去除量完成 $6\times 7.3=44kgHAc/d$，出水浓度变成 $6kgHAc/m^3$。因此，在第 7 个单元中，HAc 浓度成为速率控制因素。已知 $D_{HAc}=0.7\times 10^{-4}m^2/d$，$D_{O_2}=1.7\times 10^{-4}$，根据计算式：

$$k_{0.5,HAc}=(2D_{HAc}k_{0Vf,HAc})^{0.5}$$

$$k_{0.5,O_2}=(2D_{O_2}k_{0Vf,O_2})^{0.5}$$

$$k_{0Vf,HAc}/k_{0Vf,O_2}=v_{O_2,HAc}=2.1gHAc/gO_2$$

$$k_{0.5,HAc}/k_{0.5,O_2}=(2D_{HAc}k_{0Vf,HAc}/2D_{O_2}k_{0Vf,O_2})^{0.5}$$

$$=[(D_{HAc}/D_{O_2})v_{O_2,HAc}]^{0.5}$$

可得：

$$k_{0.5,HAc}=k_{0.5,O_2}[(D_{HAc}/D_{O_2})v_{O_2,HAc}]^{0.5}=3.5\times[(0.7\div 1.7)\times 2.1]^{0.5}$$

$$=3.3[(gHAc)^{0.5}/(m^{0.5}\cdot d)]$$

根据 HAc 的质量平衡 $QS_1-r_{A,HAc}A_{2*}S_3^{0.5}=QS_3$，代入数据可得 $6\times 1000-3.3\times 500\times S_3^{0.5}=100\times S_3$，因而 $S_3^{0.5}=3.1$（或 $S_3^{0.5}=-19$），可得 $S_3=9.6gHAc/m^3$。

由于 $D_{red}/(D_{ox}v_{ox,red})=0.7:(1.7\times 2.1)=0.20$，而 $S_{ox}/S_{red}=4gO_2/m^3:9.6gHAc/m^3>0.20gO_2/gHAc$，因此 HAc 的浓度成为

去除速率控制因素，此时 S_{HAc}小于 $4\div0.20=20gHAc/m^3$。

由于此时的出水浓度 $S_3=9.6gHAc/m^3$，大于 $2K_{S,HAc}=4gHAc/m^3$，所以需要第 8 个处理单元。在第 8 个单元中，由于出水 HAc 浓度小于 $2K_{S,HAc}=4gHAc/m^3$，所以去除速率为一级反应。根据式（6.9），$k_{1Vf,HAc}=k_{0Vf,HAc}/K_{S,HAc}=(k_{0.5,HAc})^2/(2D_{HAc}\cdot K_{S,HAc})$，代入数据可得 $k_{1Vf,HAc}=3.3^2\div(2\times0.7\times10^{-4}\times2)=3.9\times10^4\ (d^{-1})$。

因生物膜为部分有效，因此根据式（6.2）：$k_{1A,HAc}=(D_{HAc}\cdot k_{1Vf,HAc})^{0.5}=(0.7\times10^{-4}\times3.9\times10^4)^{0.5}=1.7(m/d)$。

HAc 质量平衡为：$QS_1-k_{1A}A_{2*}S_3=QS_3$。代入数据可得：$960=(1.7\times500+100)\times S_3$，因此 $S_3=1gHAc/m^3$。

根据以上分析可知，该生物滤池需 8 个面积为 $500m^2$ 的单元串联而成。

6.10 工艺条件

生物滤池的工艺条件涉及曝气和生物膜的生长控制。

6.10.1 曝气

曝气对于生物滤池正常工作十分重要，原因在于曝气不仅能维持微生物的存活与生长，而且溶解氧浓度还与有机物去除的反应级数或反应速率直接相关。

生物滤池常用曝气方法有：①回流水单独曝气，在设备与原理上与活性污泥过程曝气方式类似；②滤池体内曝气，在设备与原理上与活性污泥过程也无区别，但过滤介质对曝气会有一定影响；③生物膜曝气，生物转盘的生物膜表面覆盖有一层水膜，因此氧从空气到生物膜的传质过程有一定特殊性。

6.10.2 生物膜的生长和脱落

生物膜生长状况是生物滤池正常工作的基础，须在生物膜的生长和脱落之间维持一个平衡。在这方面目前还无模型可用，主要依靠实际工作的经验。

6.10.2.1 粘附

微生物对过滤介质均可发生部分粘附作用。使过滤介质与废水接触，在好氧条件下经2星期时间即可在介质表面形成具有废水处理功能的生物膜。在生长过微生物的介质表面生物膜形成速度高于在清洁表面上的形成速度。有的微生物对介质表面的粘附较弱，会在生物膜的培养阶段随水流脱离表面。对某些有机污染物的处理而言，生物滤池中生物膜培养、驯化的条件仍须经试验方能确定。

6.10.2.2 膜类型

生物膜的性质与组成生物膜的微生物有关。但目前尚无微生物种类与生物膜特性之间相关性的具体数据。

一般认为有两类生物膜，即密实膜和丝状膜。密实膜对介质的粘附性好，具有平滑的表面，对废水的处理效果较好，对有机基质的去除速率服从生物膜动力学理论。丝状膜主要长有丝状菌，丝状菌相互连接形成细丝，粘附在介质表面。典型丝状菌为衣藻菌 *Sphaerotilus natans*（在高污染水体中称为污水真菌）。丝状膜表面的菌丝会相互纠缠，并随水飘动，从而提高了膜两侧的传质过程，使丝状膜的去除速率在低于膜动力学计算的有机基质浓度下即可形成零级反应。

生物膜中微生物密度对去除速率有重要影响。生物膜中活微生物质量可表示为微生物总量的分数，计算方法与活性污泥过程活微生物质量计算方法相同。生物膜中微生物总量为 $10\sim100kgVSS/m^3$，一般为 $40\sim60kgVSS/m^3$。

6.10.2.3 膜脱落

在生物膜对有机物的去除过程中，生物膜会逐渐增厚。达到一定厚度的生物膜会逐渐脱落，膜的生长与脱落平衡时生物膜即维持一定厚度。生物膜的脱落原因如下。

(1) 水力侵蚀。水流持续作用于生物膜的表面，使得生物膜外侧不断脱落。流态化床生物膜反应器内设有搅拌装置，废水经搅拌形成湍流，湍流剧烈时生物膜有可能全部脱落。滴滤池的水力负荷或生物转盘的转速均由试验决定，以产生适当的生物膜脱落。但有

时水流作用尚不能使生物膜脱落，此时须使用其他方法来调节生物膜厚度。

（2）营养不足。生物膜底部的微生物可能因缺乏营养而发生降解，使其对介质的粘附力减弱，导致生物膜脱落。若生物膜为部分有效，则生物膜仍有增厚的趋势。在溶解氧为反应速率控制因素时，生物膜底部微生物会出现厌氧降解，弱化对介质的粘附作用，以致使生物膜脱落。

（3）产生气泡。生物膜底部可能在厌氧条件下生成甲烷，也可能通过反硝化作用生成氮气，使生物膜对介质的粘附作用减弱，以至脱落。

在后两种情况下，介质上的生物膜会完全脱落，介质表面会暴露在废水中，微生物则在该介质表面重新生长。由于生物滤池中的生物膜处在不断脱落和不断再生的过程中，因此不可能对生物膜厚度给出一个准确的定义。

生物滤池中还会发生高等动物摄食生物膜微生物现象。若滴滤池或生物转盘中的生物膜发生突然变化，则应考虑到这种可能性。

6.11 颗粒有机物去除

若有机物不能通过扩散进入生物膜，则其通过生物滤池的去除原理至今尚无共识。

首先需对“可扩散”与“不可扩散”基质的概念做一讨论。“可扩散”是指基质可通过分子扩散进入生物膜，可溶基质如氧、乙酸、甲醇和葡萄糖均具分子扩散性。“不可扩散”基质是指能被滤膜（1～1.6μm孔径玻璃纤维滤膜）截留的物质。一般认为，能通过该滤膜的基质是“可溶”基质。

关于“可溶基质”的理解不很准确。城市污水中的有机物大部分能通过1～1.6μm滤膜，但却不可溶。相对分子质量小于10^3的有机物能透过细胞膜被微生物吸收，但不一定是通过分子扩散。城市污水的COD有40%～80%由大于0.1μm的颗粒物组成，而0.01～0.1μm的物质则很少见。0.1～1μm的有机物可通过滤膜，

属于“可溶”基质，但这些基质不能通过扩散进入生物膜。图 6.19 所示为不同方法测定的城市污水中有机物的浓度。

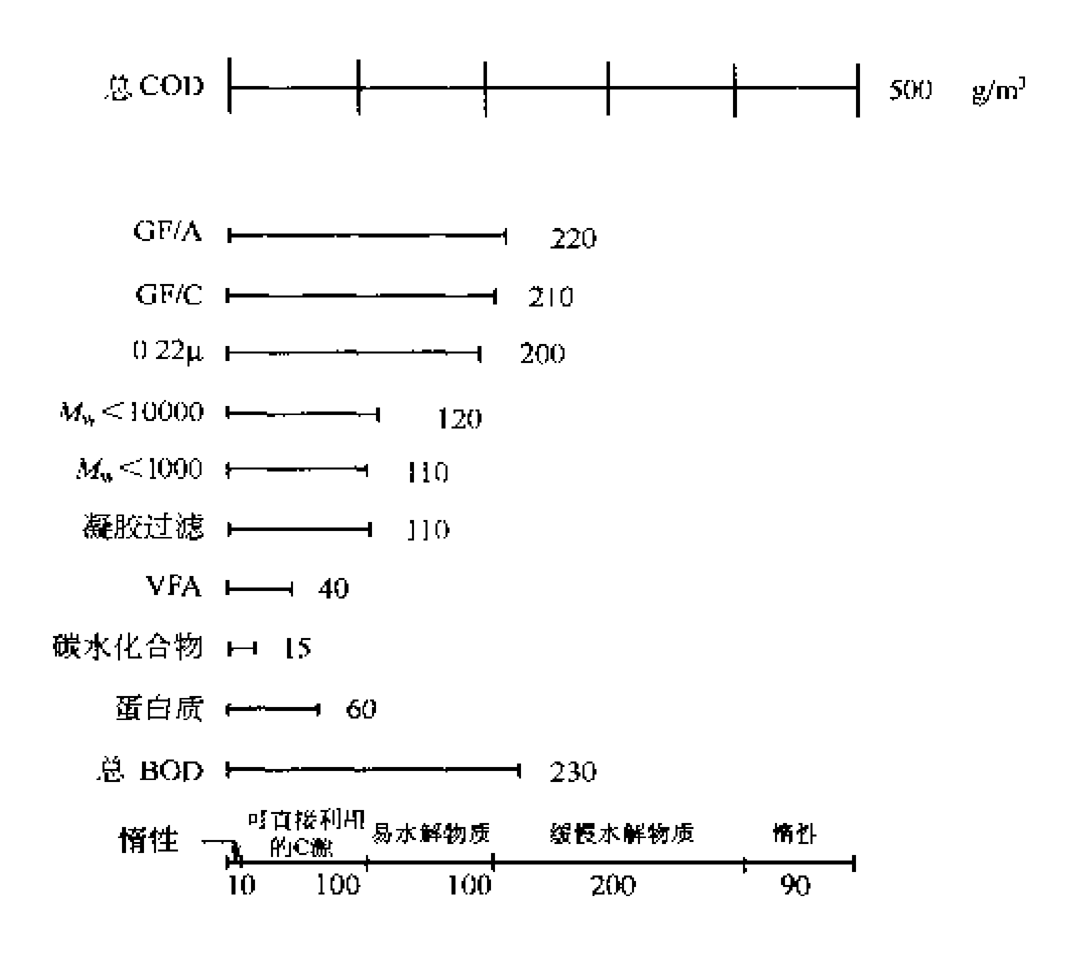


图 6.19 用不同方法测定的城市污水中有机物的浓度

废水中不可扩散物质用生物膜法去除的前提是，这些物质需先进行胞外降解，变成可扩散的基质，然后扩散进入生物膜，被微生物氧化吸收。不可扩散物质的胞外降解总称为水解（见第 4.2.2 小节）。

生物膜反应器中不可扩散物质的水解机理有两种。

（1）吸附。有机颗粒可通过扩散、沉降或膜表面捕获到达生物膜表面。目前只能作定性分析，尚无验证方法或动力学表达式。

（2）水解。生物膜能释放胞外酶到水中，使有机物在水中发生水解，水解产物随之扩散进入生物膜并在生物膜中降解。该机理已被淀粉（不可扩散物质）实验证明，并获得动力学表达式。

对于不可扩散物质（如淀粉），理想混合反应器中的稳态物料守恒方程为：

$$QX_{R,1} = r_{V,XR} V_2 + QX_{R,3}$$

式中 X_R 是不可扩散物质，脚标 1、2、3 分别表示进水、反应器内与出水，$r_{V,XR}$是反应器中不可扩散物质体积水解速率。若 $r_{V,XR}$ 分别为 X_R 和 S_E（水中酶的浓度）的一级速率反应，令 k_E为水解常数，则有：

$$r_{V,XR} = k_E S_{E,2} X_{R,2}$$

酶以表面比产生速率 $r_{A,E}$产生。若进水中无酶且酶在反应器中不降解，则可得稳态酶的质量守恒方程：

$$Q_1 S_{E,2} = r_{A,E} A_{2*}$$

在理想混合反应器中 $X_{R,2} = X_{R,3}$，$S_{E,2} = S_{E,3}$，则：

$$Q_1 X_{R,1} = k_E r_{A,E} X_{R,3} A_{2*} (V_2/Q_1) + Q_1 X_{R,3}$$

$$D_H = (X_{R,1} - X_{R,3})/X_{R,1} = 1/[1 + (Q_1^2/k_E r_{A,E} A_{2*} V_2)] \tag{6.18}$$

式中 D_H 为水解度，即水解为可扩散物质的量占原来不可扩散物质的百分率。

停留时间 V_2/Q_1 及生物膜水力表面负荷速率 $Q_1 A_{2*}$ 不能单独用来描述膜负荷，须使用综合负荷 $Q_1^2/A_2 V_{2*}$。不可扩散物质的水解度与滤池综合负荷的关系可见图 6.20。

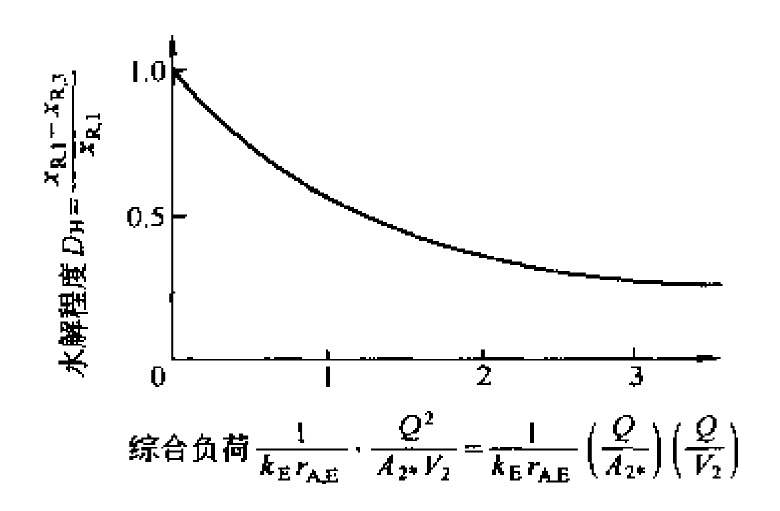


图 6.20 不可扩散物质水解度与滤池综合负荷的关系

生物滤池可扩散物质 S_D 的稳态物料守恒方程为：

$$Q_1 S_{D,1} + Q_1 X_{R,1} D_H = k_{0.5A,D} A_{2^*} S_{D,2}^{0.5} + Q_1 S_{D,3}$$

反应器的有机负荷除了进水中可扩散物质外还包括水解产生的可扩散物质。若生物膜足够厚，则可扩散物质去除速率为半级反应。

若入水浓度为：

$$S_1 = S_{D,1} + X_{R,1} D_H$$

则可直接利用6.5节的滤池动力学方法，可得：

$$S_{D,3}^{0.5} = -(k_{0.5A,D} A_{2^*} / 2Q_1) + [(k_{0.5A,D} A_{2^*} / 2Q_1)^2 + (S_{D,1} + X_{R,1} D_H)]^{0.5}$$

$$E = (C_{T,1} - C_{T,3}) / C_{T,1} = [(S_{D,1} + X_{R,1}) - (S_{D,3} + X_{R,3})] / (S_{D,1} + X_{R,1})$$

式中

$$C_T = S_D + X_R$$

若水解度为1.0，则方程计算结果可见图6.21。

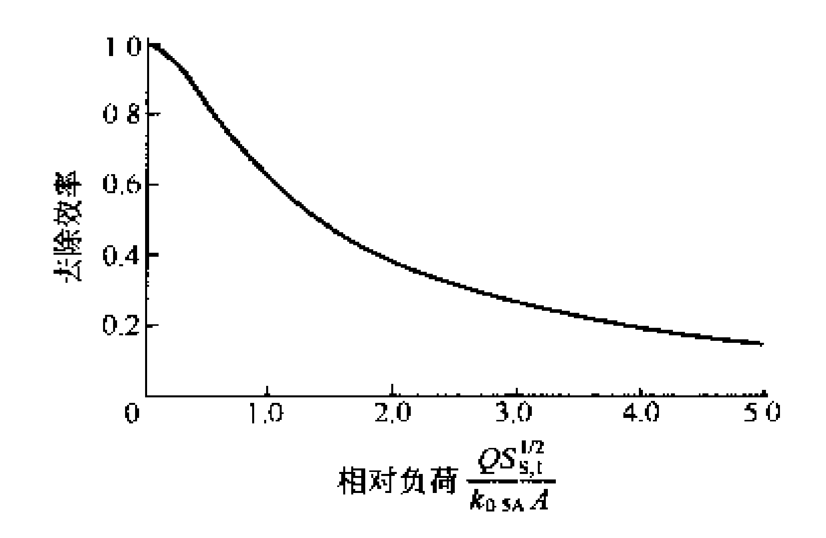


图6.21　水解度为1.0时去除效率与无量纲负荷的关系

（负荷量相当半级反应速率方程）

在生物膜反应器中，基质去除率仅与所接触的生物膜表面有关，而与水（或反应器）体积 V_2 无关。但因酶会随水流出反应器，因此水解作用中包含水体积作为修正因子。若水体积减小，则水解作用会减弱，$S_{D,3}$和表面比去除率也随之降低。

若酶的产生量取决于生物膜中基质去除率时，水体积效应会

增强：

$$r_{A,E} \propto \beta L$$

因 $r_{A,E}$随去除率下降而变小，故水解度随水体积缩小而降低。

例 6.9 用生物滤池处理土豆粉厂的废水，假定废水仅含淀粉，淀粉水解产物为葡萄糖。过程参数为：废水流量 $Q = 500m^3/d$，淀粉浓度 $C_1 = 100gCOD/m^3$，生物膜表面积 $A_{2*} = 500m^2$，反应器体积 $V_2 = 5m^3$，溶解氧浓度 $C_{O_2,2} = 1g/m^3$。初步假定溶解氧为基质去除速率的控制因素，溶解氧消耗速率 $k_{0Vf,O_2} = 200kgO_2/(m^3 \cdot d)$，溶解氧扩散系数 $D_{O_2} = 1.7 \times 10^{-4} m^2/d$，化学计量系数 $v_{O_2,COD} = 2.4gCOD/gO_2$。试求稳态时：①氧穿透生物膜的厚度；②葡萄糖的去除速率；③若所有淀粉都被水解，出水葡萄糖浓度；④水解度及相应出水淀粉与葡萄糖浓度；⑤若使用流态化床，降低反应器体积，结果如何？

解：（1）氧穿透生物膜的厚度

$$\beta L = (2D_{O_2}C_{O_2,2}/k_{0Vf,O_2})^{0.5} = [2 \times (1.7 \times 10^{-4}) \times 1 \div (200 \times 10^3)]^{0.5}$$
$$= 4.1 \times 10^{-5}(m) = 41(\mu m)$$

（2）葡萄糖的去除速率

$$r_{A,glu} = \beta L k_{0Vf,O_2} v_{O_2,COD}$$
$$= (41 \times 10^{-6}) \times (200 \times 10^3) \times 2.4 = 20[gCOD/(m^2 \cdot d)]$$

（3）若所有淀粉都被水解，水解度 $D_H = 1.0$，则葡萄糖的稳态物料守恒为：

$$Q_1 C_1 D_H = r_A A_{2*} + Q_1 S_3$$

故

$$S_3 = C_1 D_H - r_A A_{2*} Q_1 = 100 \times 1.0 - 20 \times 500 \div 500$$
$$= 100 - 20 = 80(g/m^3)$$

由于出水（即反应器内）葡萄糖浓度很高，因而溶解氧为去除速率的控制因素。

（4）一般而言，生物膜的酶体积生成速率为 $r_{V,E} = 300 \times$

10^6IU/(m^3 生物膜·d)，水解常数为 $k_E = 0.05m^3$ 生物膜/(IU·d)，IU 是酶的国际单位。因而酶比面积生成速率

$$r_{A,E} = r_{V,E}\beta L = 300 \times 10^6 \times 41 \times 10^{-6}$$

$$= 12300 \ [\text{IU}/\ (m^2 \text{ 生物膜} \cdot d)]$$

酶本身

$$k_E r_{A,E} = 0.05 \times 12300 = 615 \ (m \text{ 生物膜}/d^2)$$

注意：数值有不确定性。代入水解度的公式（6.18）可得：

$$D_H = 1/[1 + (1/k_E r_{A,E})(Q_1^2/A_{2*} V_2)]$$

$$= 1 \div [1 + (1 \div 615) \times 100] = 0.86$$

综合负荷为

$$Q_1^2/A_2 V_2 = 500^2 \div (500 \times 5) = 100(m/d^2)$$

出水的淀粉浓度为

$$X_{R,3} = C_1(1 - D_H) = 100 \times 0.14 = 14(g/m^3)$$

出水的葡萄糖浓度为

$$S_3 = 100 \times 0.86 - 20 \times 500 \div 500 = 86 - 20 = 66 \ (g/m^3)$$

（5）若使用介质均匀、比表面积为 $1000m^2/m^3$ 的流态化床，则反应器体积可降为 $0.5m^3$。此时综合负荷为

$$Q_1^2/A_{2*} V_2 = 500^2 \div (500 \times 0.5) = 1000(m/d^2)$$

水解度为

$$D_H = 1 \div (1 + 1000 \div 615) = 0.38$$

则出水淀粉浓度为

$$X_{R,3} = 100 \times 0.62 = 62(g/m^3)$$

出水葡萄糖浓度为

$$S_3 = 100 \times 0.38 - 20 \times 500 \div 500 = 38 - 20 = 18(g/m^3)$$

由此可知，淀粉水解速率是生物膜处理淀粉废水的控制步骤。

6.12 详细模型

在分析生物膜反应过程时，可通过假定对过程进行简化，目的是便于理解过程，同时使过程的反应动力学方程有解析解，避免参

数相互影响带来的复杂性。但过程的简化也会带来误差或错误。过程越复杂，越难进行合理的简化和分析。

复杂过程内变量的相互关系也可用详细的、确定的模型进行描述，这种模型包含复杂的微分方程和函数表达式，只能通过计算机求解。要增强对过程描述的真实性，满足科学研究以及实际设计的需要，这种详细模型是必不可少的。以下所述为生物膜详细模型，模型内变量及参数的含义可见图 6.22。

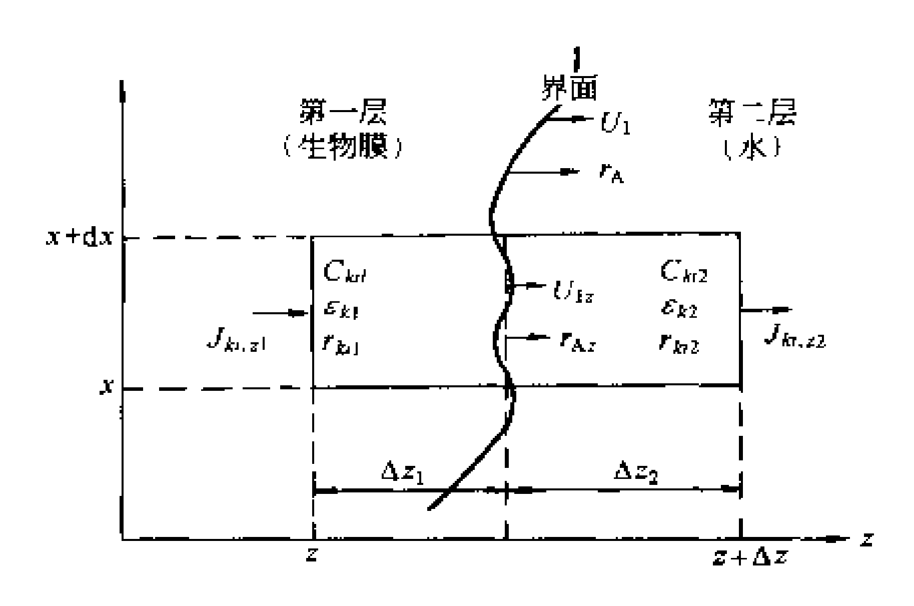


图 6.22 生物膜详细模型内变量及参数的含义

生物膜为多相系统，含液、固、气 3 相。物质浓度 C_{ki} 以某相中单位体积的物质数量表示。相 k 的体积分数 ε_k 则用以表示单位体积生物膜中相 k 的体积，对于膜中所有相，有：

$$\sum_k \varepsilon_k = 1$$

对于浓度，相应有：

$$C_{fi} = \varepsilon_k C_{ki}$$

式中 C_{ki} 是相 k 中组分 i 的浓度。相 k 可涉及膜中各种固体及各种微生物。

生物膜一体元中组分 i 的物料守恒方程为：

$$\partial \varepsilon_k \frac{C_{ki}}{\partial t} = \varepsilon_k \frac{\partial C_{ki}}{\partial t} + C_{ki} \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial t} = -\frac{\partial j_{ki}}{\partial x} + r_{V,ki} \tag{6.19}$$

式中　j_{ki}为k相中组分i的通量；$r_{V,ki}$为单位体积相k中组分i的去除速率；ε_k为相k的体积分数。

式（6.19）左侧为生物膜中组分i的浓度关于时间的偏微分。该偏微分被分解为相k中组分i的浓度和体积分数关于时间的偏微分（中间部分）。式（6.19）右侧是组分i的通量关于位置的偏微分及组分i的去除速率。稳态时

$$\partial \varepsilon_k \frac{C_{ki}}{\partial t} = -\frac{\partial j_{ki}}{\partial x} + r_{V,ki} = 0$$

因 $j_{ki} = D_i \partial \varepsilon_k \frac{C_{ki}}{\partial x}$，代入上式可得：

$$D_i \partial^2 \varepsilon_k \frac{C_{ki}}{\partial x^2} = D_i \frac{\partial^2 C_{ki}}{\partial x^2} = r_{V,ki} \tag{6.20}$$

式（6.20）与6.5节中的方程相类似，不同处在于式（6.20）描述了组分浓度与所在相、位置及时间的关系。生物膜过程的参数可借用活性污泥过程的模型参数，可见表5.7。

求解式（6.20）的边界条件为：

$$u_1\ (\varepsilon_{k1} C_{ki1} - \varepsilon_{k2} C_{ki2})\ = j_{ki1} - j_{ki2} + r_{Aki} \tag{6.21}$$

式中　u为膜界面移动速率（如膜生长移动），1表示界面一侧，2表示界面另一侧。式（6.21）左侧为描述界面移动引起的质量传递（通量变化）；右侧为进、出界面的通量以及表面反应速率，如颗粒物沉积到膜表面或从膜表面脱落。例如，对于生物膜底部，边界条件为：$u_1 = 0$，$j_{ki1} = 0$，$r_{A,ki} = 0$，则$j_{ki2} = 0$。因而：

$$D_i \partial \varepsilon_k \frac{C_{ki}}{\partial x} = 0$$

若生物膜表面无反应，则：$u_1 = 0$，$r_{A,ki} = 0$，$j_{ki1} = j_{ki2}$。组分在膜两侧的扩散应相等，因膜界面处假定无组分累积。

若已知过程的动力学表达式，则根据上述过程分析方法可以得出描述任一过程的微分方程，变量可涉及时间、位置、相及边界条件。但在实际条件下求解得出的微分方程有相当的难度，一般需利用计算机编程计算，以得到符合生物膜运行条件的解。

7 硝化过程

城市污水一般含氮 20～50mg/L，主要为铵氮（NH_4^+ 和 NH_3）以及在处理过程中可转变成铵氮的有机化合物。废水在排入受纳水体时铵氮含量须加以控制，原因如下。

（1）在天然水体中会发生铵氮的生物氧化即硝化作用，消耗大量溶解氧。一般城市污水硝化过程需氧量约占总需氧量的 40%。因此废水生物处理过程需包含硝化作用，以避免废水排放后受纳水体出现氧亏。

（2）氨对鱼有剧毒。废水中的氨浓度一般很低，因平衡 $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$ 在通常 pH 值下向左转化。但 pH 值大于 8.5 时，氨即成为铵氮的主要组分。由于水体 pH 值变化的可能性与范围均较大，对养鱼水体氨浓度要求低于 0.025mg/L，因此废水在排放前必须除铵氮。

（3）氮和磷是受纳水体生物生长的最重要营养物。但是当水生生物吸收硝态氮或氨氮时，硝化作用本身没有改变水体氮的含量。只有通过硝化作用后的反硝化过程使硝态氮转变成气态氮，才能降低水体氮营养物的含量。

7.1 质量平衡

在生物处理中硝化作用可以设计成与有机碳转化同时发生，也可设计成单独进行。这两种情况本质相同，即生物氧化作用的微生物相同，同时过程结果均使铵氮转化为硝态氮。

7.1.1 单独硝化

可使用活性污泥过程或生物膜过程（滴滤池、曝气滤池、生物转盘等）。图 7.1 为这两种硝化作用的流程示意图。

若硝化过程可建模，且模型中各子过程动力学参数已知，则可建立该硝化过程的质量平衡。该模型中各变量及各子过程之间的关

系可以用矩阵形式表示，如表 7.1 所示。

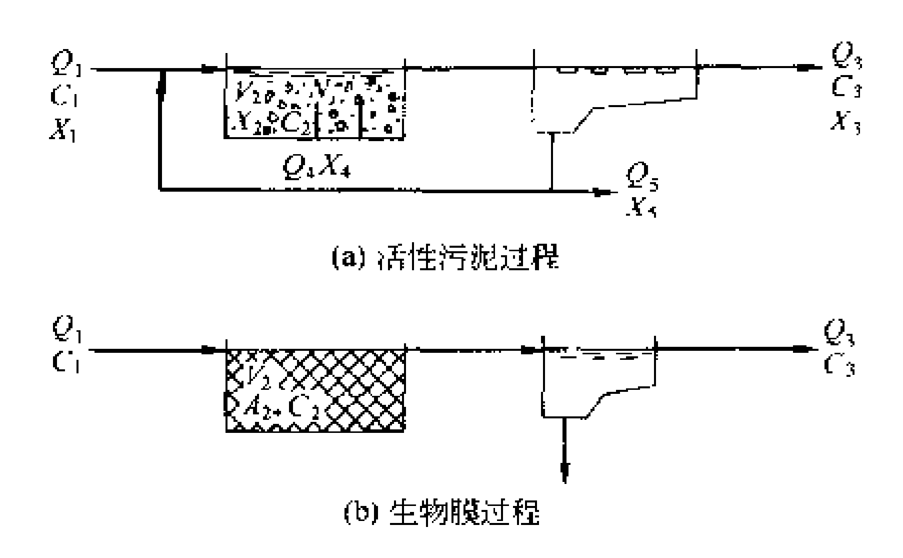


图 7.1　硝化作用流程示意图

表 7.1　单独硝化过程反应动力学参数矩阵

过　程	S_{NH_4}/(kgN/m³)(铵氮)	S_{NO_3}/(kgN/m³)(硝态氮)	S_{O_2}/(kg COD/m³)(氧)	$X_{B,A}$/(kg COD/m³)(硝化菌)	$X_{S,N}$/(kg N/m³)(悬浮有机氮)	S_{ALK}/(eqv/m³)(碱度)	反应速率 r_V, X_B
1.硝化菌好氧生长	$(-1/Y_{max,A})f_{XB,N}$	$1/Y_{max,N}$	$-(4.57Y_{max,N})/Y_{max,N}$	1	$f_{XB,N}$	$(-1/7Y_{max,N})-(f_{XB,N}/14)$	$\mu_{max,A}[S_{NH_4}/(S_{NH_4}+K_{S,NH_4,A})][S_{O_2}/(S_{O_2}+K_{S,O_2,A})]X_{B,A}$
2. 硝化菌衰减				−1	$-f_{XB,N}$		$b_AX_{B,A}$
3.有机物水解	1				−1		$k_{h,A}X_{ND}$

模型中，硝化全过程产率常数 $Y_{max,A}$表示为产生单位质量硝态氮时自养菌即硝化菌的产量，而非消耗单位质量铵态氮时硝化菌的产量。若用COD(B)表示硝化菌的量，则该产率常数的单位为 kgCOD(B)/kgNO_3^--N；$f_{XB,N}$表示微生物含氮量，单位为 kgN/kgCOD(B)。因硝化菌对氮的同化作用产生的碱度变化忽略不计，

见表 7.1。每转化 1mol 氮（14g）会消耗 2 当量碱度，化学计量系数为 2/14 或 1/7（当量碱/gN）。

稳态时硝化菌（$X_{B,A}$）的 COD 质量平衡为（符号含义可见图 7.1）：

$$Q_1X_{B,A,1}+r_{V,XB}V_2-b_AX_{B,A,2}V_2=Q_3X_{B,A,3}+Q_5X_{B,A,5} \tag{7.1}$$

式中　B_A 为硝化菌衰减速率常数。由表 7.1 可知：

$$r_{V,XB}=\mu_{max,A}[S_{NH_4}/(S_{NH_4,A}+K_{S,NH_4,A})][S_{O_2}/(K_{S,O_2,A}+S_{O_2})]X_{B,A}$$
$$=\mu_{obs,A}X_{B,A}$$

7.1.1.1　活性污泥过程

一般废水中硝化菌含量很低，因而可以假定 $X_{B,A,1}=0$；二沉池中硝化菌浓度远大于出水硝化菌浓度，即 $Q_3X_{B,A,3}\ll Q_5X_{B,A,5}$；同时，$\mu_{obs,A}-b_A=\mu_{obs,A,net}$，式中 $\mu_{obs,A,net}$ 为硝化菌净表观比速率常数。由此可得质量平衡简化等式：

$$\mu_{obs,A,net}X_{B,A,2}V_2=Q_5X_{B,A,5} \tag{7.2}$$

利用泥龄计算式（5.9），可得硝化菌泥龄计算式：

$$\theta_{X,A}=1/\mu_{obs,A,net} \tag{7.3}$$

若已知硝化菌的净比生长速率常数 $\mu_{obs,A,net}$，即可根据式（7.3）求得所需泥龄 $\theta_{X,A}$，并由式（7.2）求得硝化池的容积。

模型中利用泥龄有其便利处。因曝气池的 MLSS 中各组分具有相同的停留时间（泥龄），泥龄可根据曝气池 SS、VSS、COD 等数据进行计算，很容易获得，不一定要了解污泥中硝化菌的浓度。

算出的泥龄值是好氧泥龄，因在推导质量平衡式（7.1）的过程中已假定铵氮去除、硝化菌生长和衰减均发生在曝气池（容积为 V_2）中。

活性污泥过程在不同温度下维持硝化作用所必需的好氧泥龄可见图 7.2。

若泥龄已知，则可由式（7.3）算出曝气池的铵盐浓度：

$$\mu_{obs,A,net}=1/\theta_{X,A}$$

$$\mu_{max,A}[S_{NH_4,2}/(S_{NH_4,2}+K_{S,NH_4,A})][S_{O_2,2}/(K_{S,O_2,A}+S_{O_2,2})]-b_A = 1/\theta_{X,A} \tag{7.4}$$

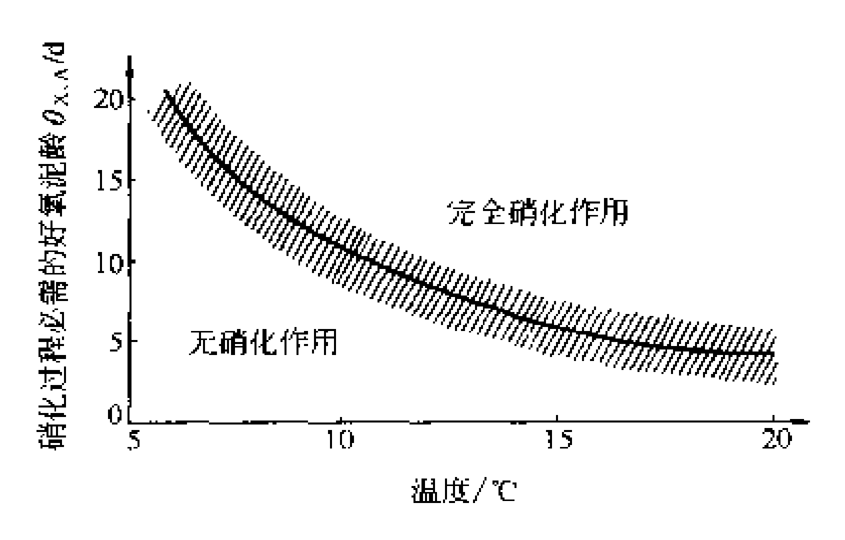


图 7.2 活性污泥过程发生硝化作用时温度与好氧泥龄的关系

(溶解氧浓度 2mg/L)

由表 4.10 可查得 $\mu_{max,A}$、$K_{S,NH_4}(=K_S)$、$K_{S,O_2,A}$和 b_A 的数值，在图 7.2 中可查得 $\theta_{X,A}$，根据式（7.4）即可算得 $S_{NH_4,2}$的值。

例 7.1 冬季活性污泥过程是否存在硝化作用取决于水温。若理想反应器中好氧泥龄为 25 天，溶解氧浓度为 1.6g/m³，试求 8℃出水中铵氮浓度是多少？已知（据表 4.10 和表 4.6）：$\mu_{max,A}=0.7d^{-1}(20℃)$，$\kappa=0.09℃^{-1}$，$K_{S,NH_4,A}=0.5gN/m^3$，$K_{S,O_2,A}=0.8gO_2/m^3$，$b_A=0.05d^{-1}$。

解:由式（4.11）求得

$$\mu_{max,A}(8℃)=\mu_{max,A}(20℃)\exp[\kappa(T-20)]$$
$$=0.7\times\exp[0.09\times(8-20)]=0.24(d^{-1})$$

同理可求得

$$b_A(8℃)=0.02(d^{-1})$$

将数值代入式（7.4），则有

$$0.24[S_{NH_4,2}/(S_{NH_4,2}+0.5)][1.6/(0.8+1.6)]-0.02=1/25$$

计算可得曝气池铵氮浓度

$$S_{NH_4,2} \approx 0.3 gNH_4^+ \text{-} N/m^3$$

7.1.1.2　生物膜过程

硝化过程主要去除废水中的可溶物质铵氮（NH_4^+），同时消耗水中的溶解氧（O_2）。因此，在用生物膜进行硝化作用时，可利用生物膜理论进行分析，因使用该理论的条件已经满足。生物膜表面单位面积硝化作用速率与水相溶解氧浓度的关系可见图 7.3。

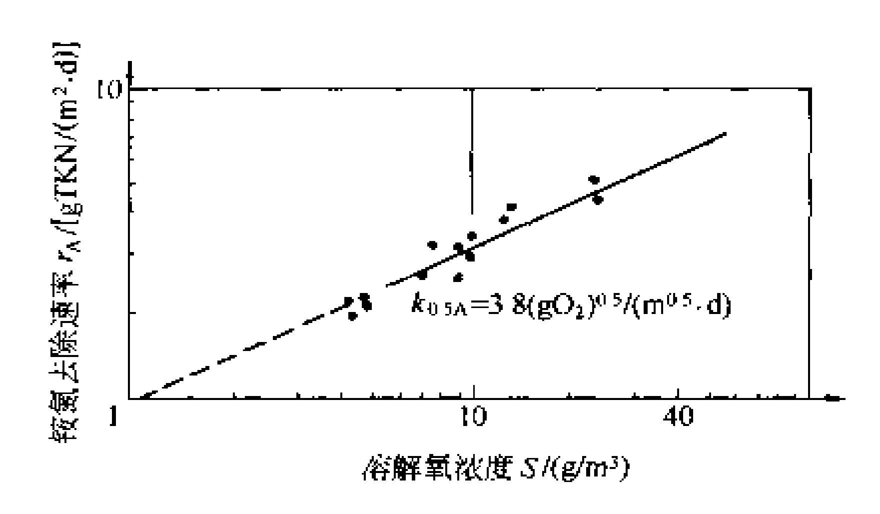


图 7.3　生物膜表面单位面积硝化速率与水相溶解氧浓度的关系

硝化作用生物滤池中氮的质量平衡如下：

$$Q_1 C_{N,1} - r_{A,NH_4} A_{2*} = Q_3 C_{N,3} \tag{7.5}$$

一般可假定在单独硝化生物膜过程中该生物膜为部分有效（部分穿透），因而生物膜硝化速率的控制因素为溶解氧浓度和铵氮浓度。利用式（6.11）可计算发生硝化作用时铵氮和溶解氧浓度的最低数值。

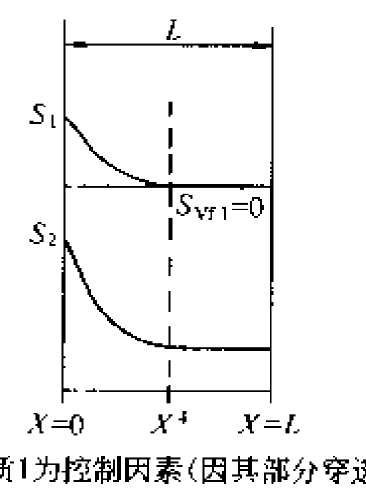
图 7.4 显示了在两种不同控制条件下 NH_4^+ 和 O_2 的穿透条件。根据式（6.11）：

$$(D_{O_2}/D_{NH_4}) v_{O_2,NH_4} = (2.1\times10^{-4} \div 1.7)\times(10^{-4}\times1 \div 4.25)$$
$$= 0.3(gNH_4^+ \text{-} N/m^3)/(gO_2/m^3)$$

若 $S_{NH_4} > 0.3 S_{O_2}$，则溶解氧为控制因素，而生物膜硝化速率为：

$$r_{A,NH_4} = (k_{0.5A,O_2}/v_{NH_4,O_2}) S_{O_2,2}^{0.5} \tag{7.6}$$

式中　$k_{0.5A,O_2}$为溶解氧消耗速率常数，v_{NH_4,O_2}为溶解氧与铵氮间化学计量系数（4.25gO_2/gNH_4^+-N），$S_{O_2,2}$为反应器溶解氧浓度。



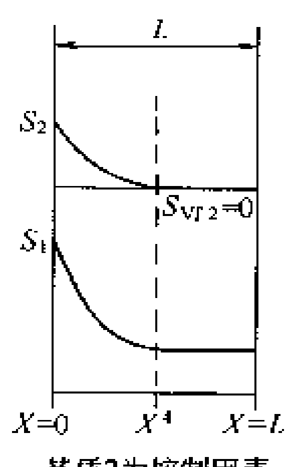


图 7.4　两种基质对生物膜的穿透条件

（硝化作用中的铵氮 NH_4^+ 浓度和溶解氧 O_2 浓度，

或反硝化作用中的硝态氮 NO_3^- 及甲醇 CH_3OH 浓度）

若 $S_{NH_4} > 0.3S_{O_2}$，则铵氮为可能的控制因素，铵氮去除速率为：

$$r_{A,NH_4} = k_{0.5A,NH_4} S_{NH_4,2}^{0.5}$$

式中　$k_{0.5A,NH_4}$为铵氮去除速率常数，$S_{NH_4,2}$为反应器中铵氮浓度。

上述两个 r_A的计算式可根据实际条件加以选用。硝化滤池进口处铵氮去除速率一般受溶解氧浓度控制，而后逐渐转变为受铵氮浓度控制，因此对同一生物硝化滤池需使用两种不同的计算公式，见例 7.2。

例 7.2　使用生物转盘对土地填埋沥滤液进行硝化处理，转盘生物膜总面积为 40000m^2。滤池处于理想混合状态，分为 2 段，如图 7.3 所示。废水参数为：Q_1 = 500m^3/d，$S_{NH_4,1}$ = 100gNH_4^+-N/m^3，$S_{O_2,2}$ = 5gO_2/m^3，$S_{O_2,4}$ = 7gO_2/m^3，每段转盘面积为 20000m^2。动力学参数为：

$$k_{0.5A,O_2} = 4(g\,O_2)^{0.5}/(m^{0.5}\cdot d)$$

$$v_{NH_4,O_2}=4.6gO_2/gNH_4^+\text{-}N$$

$$k_{0.5A,NH_4}=0.7(gNH_4^+\text{-}N)^{0.5}/(m^{0.5}\cdot d)$$

解：硝化滤池第1段稳态质量平衡为：

$$Q_1S_{NH_4,1}-A_{2*}r_{A,NH_4}=Q_3S_{NH_4,3}$$

假定溶解氧为硝化作用控制因素，则利用式（7.6）可得方程：

$$Q_1S_{NH_4,1}-A_{2*}(k_{0.5A,O_2}/v_{NH_4,O_2})S_{O_2,2}^{0.5}=Q_3S_{NH_4,3}$$

代入已知数据，可得：

$$500\times100-20000\times(4\div4.6)\times5^{0.5}=500\times S_{NH_4,3}$$

因此：

$$S_{NH_4,3}=22gNH_4^+\text{-}N/m^3$$

（验证该段硝化过程速率是否为溶解氧控制，即考察是否 $S_{NH_4,3}>0.3S_{O_2,2}$。因 $S_{O_2,2}=0.3\times5=1.5$，而 $S_{NH_4,3}=22$，因此 $S_{NH_4,3}>0.3S_{O_2,2}$，可以确定为溶解氧控制。）

在硝化滤池第2段，假定铵氮为硝化速率性质因素，则稳态质量平衡为（符号可见图7.1b）：

$$Q_3S_{NH_4,3}-A_{4*}k_{0.5A,NH_4}S_{NH_4,4}^{0.5}=Q_5S_{NH_4,5}$$

在理想混合状态下 $S_{NH_4,4}=S_{NH_4,5}$，代入已知数值可得：

$$500\times22-20000\times0.7\times S_{NH_4,5}^{0.5}=500\times S_{NH_4,5}$$

因此：

$$S_{NH_4,5}\approx0.6g/m^3$$

（验证该生物膜第2段硝化速率是否为铵氮浓度控制，即是否 $S_{NH_4,4}<0.3S_{O_2,4}$。因 $0.3S_{O_2,4}=2.1$，$S_{NH_4,4}=0.6$，故 $S_{NH_4,4}<0.3S_{O_2,4}$，可确定铵氮为控制因素。）

由此可知，该生物膜硝化滤池出水中铵氮浓度约为 $0.6gNH_4^+\text{-}N/m^3$。

7.1.1.3 pH值抑制作用

硝化过程会消耗水中碱度。如果废水碱度过低，有可能因硝化而使pH值显著下降，反过来对硝化产生抑制作用。当pH值降为5.8时，须补充水中碱度，如投加石灰，否则硝化过程即会被抑制。

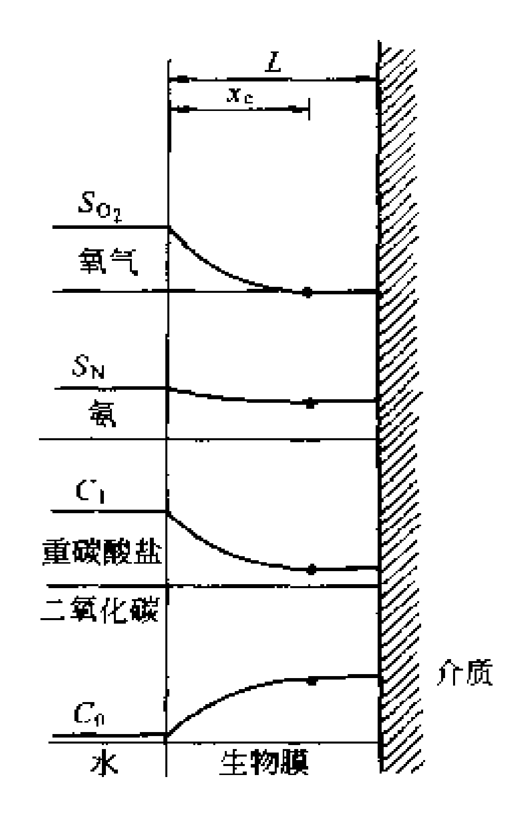


图7.5 硝化作用中扩散进、出生物膜的4种组分的浓度分布

对于生物膜硝化而言，由于存在膜内扩散，pH值的抑制作用较为复杂。硝化过程会消耗HCO_3^-，同时产生CO_2，使生物膜内外HCO_3^-浓度产生梯度，导致HCO_3^-向膜内扩散。生物膜内部HCO_3^-扩散作用较微弱，同时生物膜中CO_2浓度高于水相中的浓度，因此CO_2会从生物膜向外扩散，详见图7.5。HCO_3^-与CO_2在生物膜内的扩散过程（进和出）的计算方法与其他组分相同，可参见图7.6。随着处理过程的进行，各组分的浓度会发生变化，对膜硝化过程的控制因素也会根据式（6.11）产生变化。对于溶解氧O_2和铵氮NH_4^+，摩尔比为1.4时为控制因素变化的临界点。而根据式（6.11）也可知，生物膜硝化时碱度和O_2的摩尔比以及碱度和NH_4^+的摩尔比分别为2.4和3.4时为控制因素变化的临界点，如图7.6所示。若碱度和O_2或NH_4^+的摩尔比低于2.4，则生物膜中pH值就迅速下降。

例7.3 用理想生物膜反应器对碱度为2当量/m^3的废水进行硝化，水中溶解氧浓度为4g/m^3，出水铵氮浓度须低于2gNH_4^+-N/m^3，试求进水中铵氮的最高允许浓度？

解：由式（4.20）可知，每去除1mol NH_4^+-N约消耗2mol HCO_3^-，因此若不考虑系统pH值变化对硝化的影响，理论上反应

器进水允许铵氮浓度为：

$$1molNH_4^+/m^3 = 1molN/m^3 = 14gNH_4^+\text{-}N/m^3$$

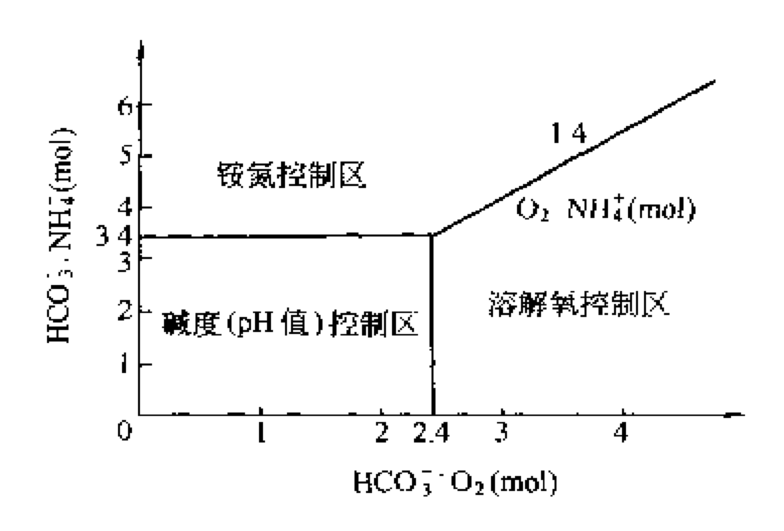


图 7.6 生物膜硝化过程组分摩尔比与组分控制作用的关系

若出水铵氮浓度为 $2gNH_4^+\text{-}N/m^3$，对于理想混合生物膜反应器，溶解氧与铵氮摩尔比为(4÷32)÷(2÷14)＝0.88。因 S_{O_2} = $4g/m^3$，可得 $0.3S_{O_2}=1.2$。因 0.88＜1.2，即 $S_{NH_4}>0.3S_{O_2}$，故溶解氧为反应速率控制因素。

由于生物膜内扩散作用限制，若碱度和 O_2 的摩尔比低于 2.4，则生物膜中 pH 值就会迅速下降，因此以上反应所需的碱度至少为 2.4×(4÷32)＝0.30 当量$/m^3$，在系统中必须维持。

因此可以被消耗的碱度只有 2.0－0.3＝1.7 当量$/m^3$，可去除铵氮 1.7÷2＝0.85mole，相当于 0.85×14＝11.9$gNH_4^+\text{-}N/m^3$。

若不投加石灰，该生物膜硝化反应器进水最大铵氮浓度为 11.9mg/L。

7.1.2 氧化硝化

铵氮的硝化也可与有机物生物氧化同时进行，可使用活性污泥过程，也可用生物膜过程。

7.1.2.1 活性污泥过程

活性污泥过程硝化菌质量平衡同式（7.1)。式（7.4）可用于计算硝化活性污泥过程的铵氮浓度。

7.1.2.2 生物膜过程

利用生物膜进行硝化，同活性污泥硝化一样，须注意有机物好氧氧化中异养菌的生长是否影响铵氮硝化中硝化菌的生长。滤池中的微生物会沉淀在介质表面，形成一个薄层。有机物、铵氮和溶解氧则会扩散进入生物膜内部。一般而言，溶解氧对于有机物及铵氮在生物膜中的去除均为控制因素。硝化菌生长速率较低，而异养菌生长速率较高，造成生物膜越厚异养菌越多，硝化菌越少，甚至生物膜中只有异养菌而没有硝化菌。

若硝化菌耗氧量过低，则难以在生物膜中滞留。因此，在生物膜上是否会发生硝化过程，要看氧对膜的穿透深度是否大于有机物的穿透深度，即是否有机物浓度为异养菌生长的控制因素。

从式（6.11）可知，生物膜有机物浓度为异养菌生长控制因素的条件为：

$$S_{BOD,2} < S_{O_2,2} D_{O_2,2} v_{O_2,BOD} / D_{BOD,2} \qquad (7.7)$$

代入表 6.2 中的相应数据，则不等式变为：

$$S_{BOD,2} < 5 S_{O_2,2}$$

式中 BOD 为可溶 BOD。

图 7.7 为生物膜中有机物浓度与硝化作用的关系，与式（7.7）相

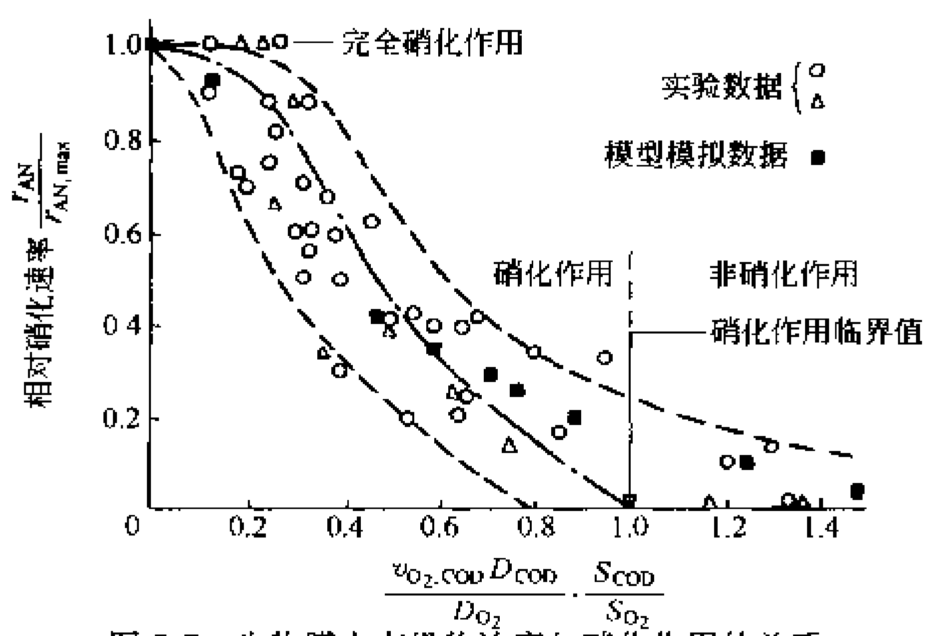


图 7.7 生物膜中有机物浓度与硝化作用的关系

表 7.2　生物转盘硝化、反硝化过程反应动力学

过程 j	组分 i										过程速率方程
	颗粒态				可溶态						P_j = 过程速率/($ML^{-3}T^{-1}$)
	1 X_r	2 X_H	3 X_{NS}	4 X_{NB}	1 S_O	2 S_S	3 S_{NH}	4 S_{NI}	5 S_{NO}	6 S_A	
异养菌(有机物降解)											
1. 异养菌好氧生长		1			$(Y_H-1)/Y_H$	$-1/Y_H$	$-iB$			$-iB/14$	$\mu_{mH}[S_S/(K_S+S_S)][S_O/(K_{HO}+S_O)][S_{NH}/(K_{NH}+S_{NH})][S_A/(K_{HA}+S_A)]X_H$
2. 异养菌缺氧生长		1				$-1/Y_H$	$-iB$		$(Y_H-1)/2.86Y_H$	$Y_H/40Y_H-iB/14$	$P_1(K_{HO}/S_O)[S_{NO}/(K_{HNO}+S_{NO})]\eta_{DEN}$
3. 异养菌衰减	f_r	1				$1-f_r$	$iB\cdot f_rI_p$			nueNH/14	b_HX_H
自养菌(硝化)											
4. 亚硝化毛杆菌生长			1		$(Y_{NS}-3.43)/Y_{NS}$		$iB-1/Y_{NS}$	$1/Y_{NS}$		$iB/14-1/7Y_{NS}$	$\mu_{mNS}[S_{NH}/(K_{NSNH}+S_{NH})][S_O/(K_{HO}+S_O)][S_A/(K_{NSA}+S_A)]X_{NS}$
5. 亚硝化毛杆菌衰减	f_r		-1			$1-f_r$	$iB-f_rI_p$			nueNH/14	$b_{NS}X_{NS}$

续表

过　程　j	组　分　i										过程速率方程 P_j = 过程速率/($ML^{-3}T^{-1}$)
	颗粒态				可溶态						
	1 X_r	2 X_H	3 X_{NS}	4 X_{NB}	1 S_O	2 S_S	3 S_{NH}	4 S_{NI}	5 S_{NO}	6 S_A	
自养菌(硝化) 6. 硝化毛杆菌生长				1	$(Y_{NS} - 1.14)/Y_{NS}$		$-iB$	$-1/Y_{NB}$	$1/Y_{NB}$		$\mu_{mNB}[S_{NH}/(K_{NBNH}+S_{NH})][S_O/(K_{NBO}+S_O)][S_{NI}/(K_{NI}+S_{NI})]X_{NB}$
7. 硝化毛杆菌衰减	f_r		-1			$1-f_r$	$iB - f_r I_P$			nueNH/14	$b_{NB}X_{NB}$
表观反应速率/($MiL^{-3}T^{-1}$)	$r_i = \sum_j nue_{ij}P_j$										动力学参数 μ_{mi} = 微生物 i 最大比生长速率/T^{-1} b_i = 微生物 i 衰减速率常数/T^{-1} $K_{i,i'}$ = 微生物对组分 i′的饱和常数/MiL^{-3} η_{DEN} = 反硝化因子
化学计量系数 Y_i = 产率常数(Mi/Mi) F_r = 衰减产物中固体分数(Mr/Mx) ib, iP = 微生物及固体中氮含量(Mn/M) H, NS, NB = 3种微生物脚标	惰性颗粒物 COD	异养菌 COD	亚硝化毛杆菌 COD	硝化毛杆菌 COD	溶解氧 O_2	可溶基质 COD	铵氮 NH_4^+-N	亚硝态氮 NO_2^--N	硝态氮 NO_3^--N	碱度 HCO_3 (mol)	

符。该图显示生物滤池中仅发生部分硝化作用。生物膜中异养菌与自养菌（硝化菌）生长速率的差异也可根据第 6 章所述模型算出。

表 7.2 为生物转盘脱氮过程反应动力学一览表，涉及异养菌、硝化菌及亚硝化菌的生长和衰减。3 类微生物的区别在于自养菌生长速率慢（$0.35d^{-1}$），而异养菌生长速率快（$2.0d^{-1}$）。表 7.3 为生物转盘动力学参数、化学计量系数及物理参数，表 7.4 为不同物质在生物膜中的扩散系数。注意表中数据小数点后的若干位数值有不确定性。

表 7.3　生物转盘动力学参数、化学计量系数及物理参数

参　　数	符　号	数　值	单　　位
异养菌			
最大生长速率	$\mu_{max,H}$	2.00	d^{-1}
饱和常数			
COD	$K_{S,COD}$	10.00	$gCOD/m^3$
NH_4^+	K_{S,NH_4}	0.10	gN/m^3
O_2	K_{S,O_2}	0.10	gO_2/m^3
HCO_3	$K_{S,ALK}$	0.10	当量/m^3
NO_3^-	K_{S,NO_3}	0.50	gN/m^3
反硝化百分率	η_g	0.70	
衰减常数	b_H	0.35	d^{-1}
产率常数	Y_H	0.57	gCOD/gCOD
惰性百分率	$f_{x,w}$	0.08	
微生物的氮含量	$f_{XB,N}$	0.06	gN/gCOD
惰性衰减百分率	$f_{I,N}$	0.05	gN/gCOD
亚硝化菌			
最大生长速率	$\mu_{max,NS}$	0.35	d^{-1}
饱和常数			
NH_4^+	$K_{S,NH_4,NS}$	0.70	gN/m^3
HCO_3^-	$K_{S,ALK,NS}$	0.20	当量/m^3
O_2	$K_{S,O_2,NS}$	0.20	gO_2/m^3
衰减常数	$b_{A,NS}$	0.05	d^{-1}
产率常数	$Y_{A,NS}$	0.18	$gCOD/gNO_2^-$-N
硝化菌			
最大生长速率	$\mu_{max,NB}$	0.60	d^{-1}
饱和常数			
NH_4^+	$K_{S,NH_4,NB}$	0.05	gN/m^3
NO_2^-	$K_{S,NO_2,NB}$	0.50	gN/m^3
O_2	$K_{S,O_2,NB}$	0.10	gO_2/m^3
衰减常数	$b_{A,NB}$	0.09	d^{-1}
产率常数	$Y_{A,NB}$	0.06	$gCOD/gNO_3^-$-N

表 7.4 不同物质在生物膜中的扩散系数/($10^{-6}m^2/d$)

物质	数值	物质	数值
溶解氧	106	亚硝酸盐	85
葡萄糖（COD）	31	硝酸盐	84
铵氮	86	碳酸氢盐	53

图 7.8 所示为活异养菌与自养菌在生物膜中的分布状况。由图可知，生物膜中微生物多无活性。图 7.9 所示为不同铵氮浓度时硝化反应速率测量值与计算值的比较。该图显示，在低铵氮浓度下铵氮为硝化速率控制因素，在高铵氮浓度下溶解氧为硝化速率控制因素。

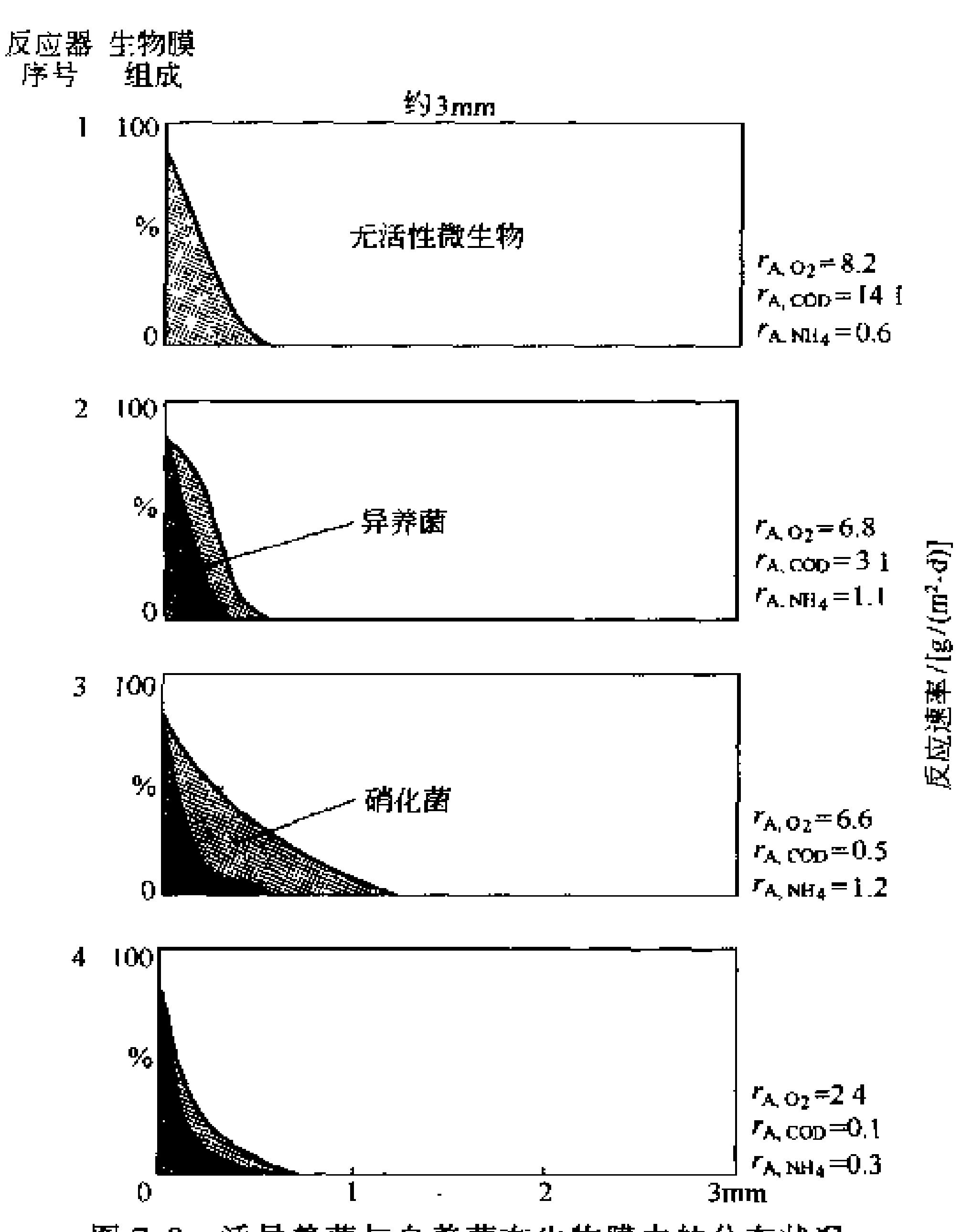


图 7.8 活异养菌与自养菌在生物膜中的分布状况

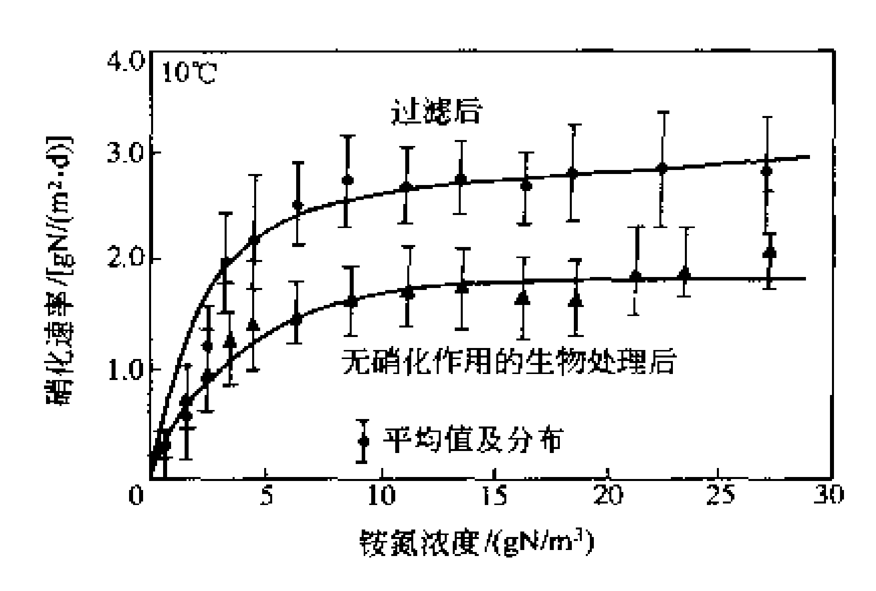


图 7.9 不同铵氮浓度时硝化反应速率测量值与计算值的比较

7.2 硝化过程类型

废水一般既含有机物也含铵氮。生物反应器内的污泥一般为硝化菌与异养菌的混合物，因而在生物处理中铵氮的硝化与有机物的氧化可同时存在。仅含铵氮而不含有机物的废水很少见，只含硝化菌而不含异养菌的污泥也很少见。

混合污泥硝化处理系统有一段式与二段式之分。在一段式系统中，硝化与有机物氧化在同一生物反应器中进行。在二段式系统中，第 1 段只发生有机物氧化而不发生硝化作用，在第 2 段仅存在硝化作用，且可单独进行优化。

图 7.10 是一段式及二段式活性污泥过程流程示意图。图 7.11 是进行硝化作用的生物滤池流程示意图。不论是一段式还是二段式，设计时均须按 2 个独立的生物反应器来进行计算，原因是图 7.11 所示的生物反应器一般为推流式，根据推流式反应器的特征，硝化菌仅能存在于反应器的尾部。

7.2.1 纯硝化菌反应器

用活性污泥过程处理仅含铵氮为耗氧物质的废水十分困难。原因是污泥的沉降性能较差。同时污泥的产量很小，难以维持过程中

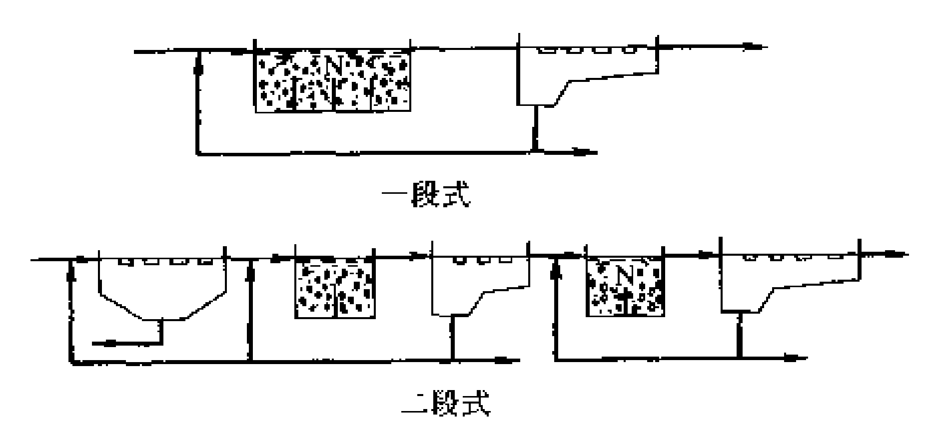


图 7.10 混合污泥硝化处理系统活性污泥过程流程示意图

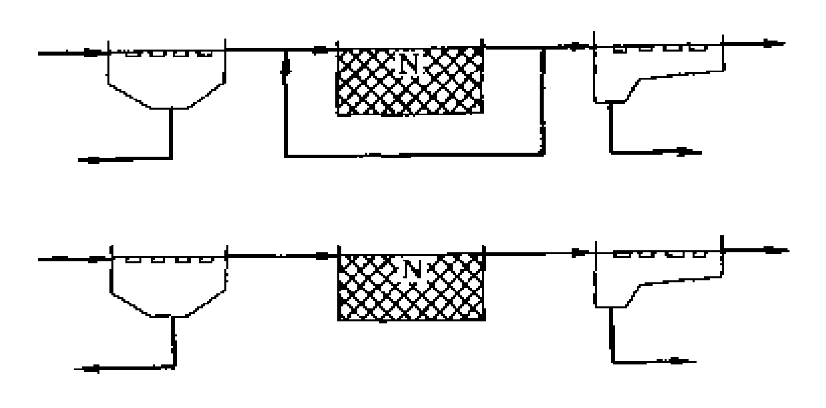


图 7.11 硝化作用的生物滤池不同流程示意图

微生物浓度。此类硝化处理设施一般均为生物滤池。

7.2.2 一段式活性污泥过程

一段式活性污泥过程为常用的硝化方法。铵氮硝化与有机物氧化同时存在，且在生物反应器内均匀分布。一段式活性污泥过程有若干类型。

最简单的一段式设施为氧化沟。曝气池如田径场跑道，污水可有较长停留时间，体积远大于二沉池。这种设施有多种设计，个别设计已经实用，多数仍处于研究阶段。

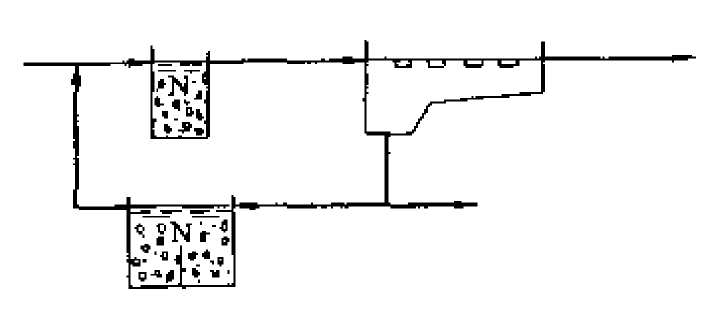


图 7.12 接触稳定活性污泥过程示意图

图 7.12 为接触稳定活

性污泥过程流程示意图。稳定池中维持较高的微生物浓度，而接触池中微生物浓度与一般曝气池相同。其优点为，在保证污泥停留时间不变的条件下可缩小反应器的体积。接触池主要用于去除污水中的有机物，同时也去除一定量的铵氮，去除量视污水在接触池中的停留时间而定。稳定池中存在大量硝化菌，可发生硝化作用，但硝化程度取决于污水和微生物在接触池中的接触时间。稳定池与接触池中都发生硝化，但污水在稳定池中停留时间较长，硝化作用主要在稳定池中进行。接触稳定活性污泥过程的特点是可通过硝化作用去除废水铵氮，但不能去除完全。

曝气池和二沉池的设施交替使用（见图 7.13）可缩短工作周期，在欧洲获得广泛应用。当曝气池用作沉淀池后，有一部分微生物污泥会沉降到池底部，失去好氧条件，因而好氧泥龄（微生物存留在好氧条件下的时间）远低于总泥龄。图 7.13 所示工艺流程中，好氧泥龄仅为总泥龄的 3/8（每 8 小时中有 3 小时进行曝气，产生有机碳氧化及铵氮硝化）。

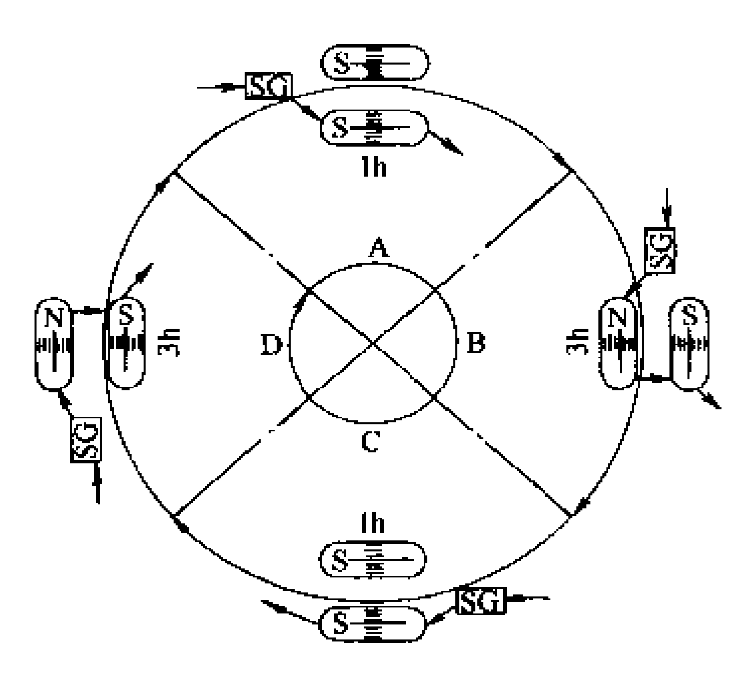


图 7.13 曝气池和二沉池的设施交替使用示意图

N—硝化作用；S—沉降；SG—格栅和沉沙池

例 7.4 若交替式硝化工艺如图 7.13所示，试求反应池总体

积。已知废水流量为 1700m^3/d，浓度为 0.25kgBOD/m^3，微生物产率常数为 0.6kgSS/kgBOD，要求出水为 0.02kgBOD/m^3。最低温度为 8℃。

解：污泥产量可用式（5.8）计算：

$$F_{SP} = Y_{obs}(C_1 - C_3)Q_1$$
$$= 0.6 \times (0.25 - 0.02) \times 1700 = 235(\text{kgSS/d})$$

根据表 5.5，估计曝气池中的污泥浓度为 5kgSS/m^3。根据图 7.9，估计好氧泥龄为 14 天。

因好氧泥龄为总泥龄的 3/8，故总泥龄为：

$$\theta_X = 14 \times (8 \div 3) = 37(\text{d})$$

两个反应池（曝气池及二沉池，交替使用）的总体积可用式（5.9）计算：

$$V_2 = \theta_X F_{SP}/X_2 = (37 \times 235) \div 5 = 1740(\text{m}^3)$$

水力停留时间

$$\theta = V/Q = 1740 \div 1700 \approx 24(\text{d})$$

计算时也可使用其他污泥浓度单位，但须知道用其他单位如 COD、VSS 表示的微生物产率常数和污泥浓度 X_2，以保持各变量所用单位的一致性。

图 7.14 为多点进水活性污泥过程示意图，水流模式为推流式。废水向曝气池的多点进水可以使池内各处的氧耗大体相同，同时废水能较快被稀释，使得曝气池内不会因局部废水浓度（如铵氮）突然上升而使溶解氧成为反应（如硝化）的控制因素，导致反应阻滞。

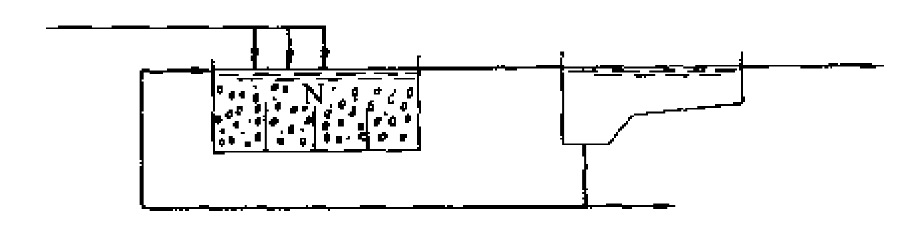


图 7.14　多点进水活性污泥过程示意图

7.2.3 二段式活性污泥过程

图7.15为二段式活性污泥流程示意图。该流程的特点是第1段只能去除废水中的有机碳，曝气池内条件不可能产生硝化作用。

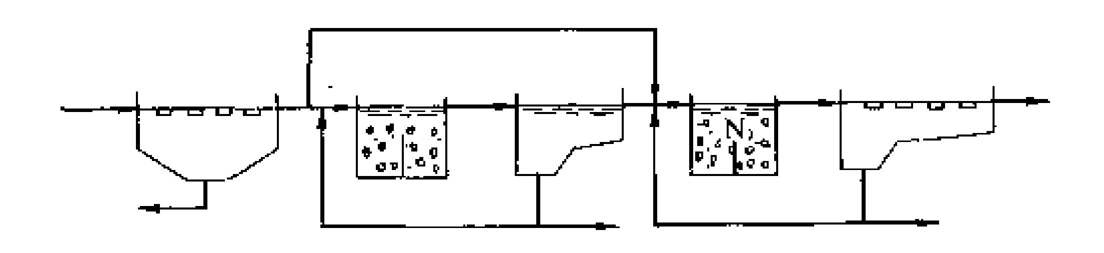


图7.15 二段式活性污泥过程示意图

该流程第2段适于硝化作用的进行。第2段硝化反应器内泥龄要求较短，体积可较小，原因是过程的污泥主要产生在第1段有机碳的氧化过程。在用式（5.9）计算第2段泥龄时，分母值即污泥产量较小。图7.16为硝化曝气池进水COD/TN比值与反应池体积的关系。由图可知，若大部分有机物在第1段被去除，则第1段曝气池（氧化去除有机碳）体积较大，第2段曝气池（硝化去除铵氮）体积较小。随第1段曝气池出水COD下降（或第2段曝气池进水COD下降，或COD/TN上升），可以发现存在一个总体积的最小值。

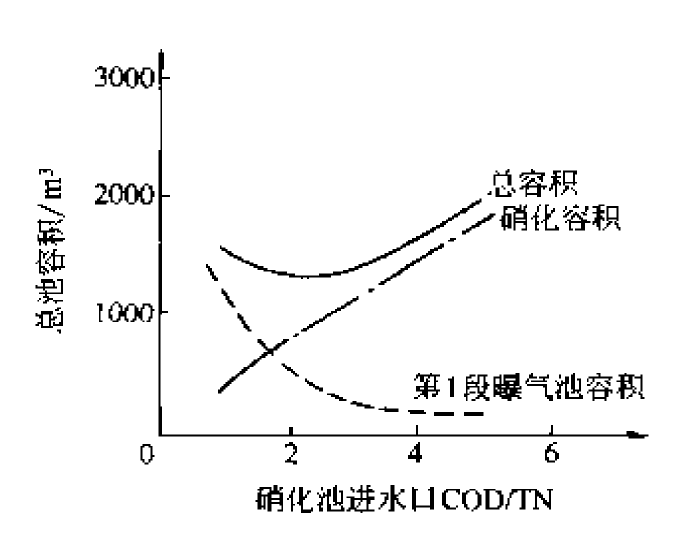


图7.16 硝化曝气池进水COD/TN比值与反应池体积的关系

二段式设施一般用于传统活性污泥过程（有机碳氧化）升级为包含硝化除铵氮的流程。原始流程中所具有的污泥厌氧消化处理可以继续使用，新添加的设施起硝化作用和污泥好氧稳定作用。由于硝化过程产泥量少，因此第2段曝气池产生的污泥沉降性能较差。可以在硝化阶段加入一定量原始废水，以改善硝化过程所产污泥的沉降性能。

7.2.4　一段式生物滤池

用生物法对废水铵氮进行氧化的设施一般为生物滤池，原因是硝化菌有良好的粘附性。尽管硝化过程污泥产量很小，滤池中仍能维持足够的微生物膜。由于污泥产量小，废水在生物滤池中硝化后不需进行沉淀处理。

7.2.5　二段式生物滤池

若生物滤池既要氧化有机物又要氧化铵氮，则该生物滤池应看成二段式。该滤池的水流为推流式，根据式（7.7）所示是否出现硝化作用的判据（是否 $S_{BOD,2} < S_{O_2,2} D_{O_2,2} v_{O_2,BOD} / D_{BOD,2}$），在滤池进水端因 S_{BOD}/S_{O_2} 较高而无硝化作用，但在滤池内某一位置因废水有机物浓度下降，低于临界值，而会出现硝化作用。

在小负荷情况下，传统滴滤池可发生硝化作用，但程度有限，且与温度有关，如图 7.17 所示。城市污水硝化处理工艺参数（12℃）一般取如下数值。

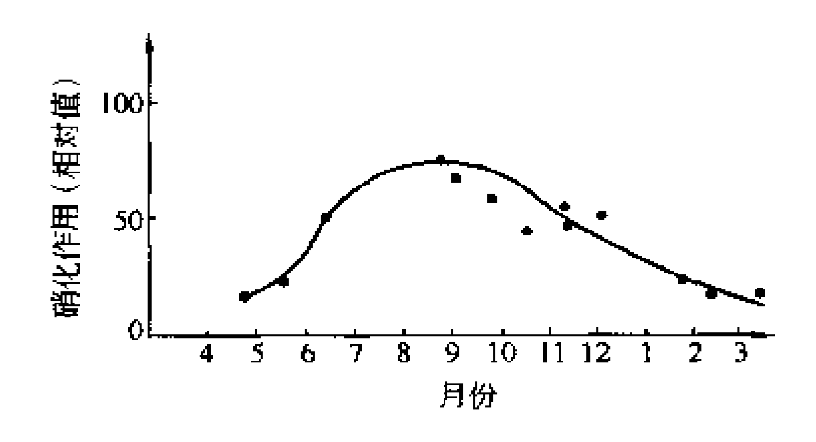


图 7.17　传统低速生物滤池硝化作用的月变化

石块滴滤池：$B_V = 200\text{gBOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$，$B_{A,V} = 0.4 \sim 0.8\text{m/h}$，$R \leqslant 1$。

塑料滴滤池：$B_A = 2\text{gBOD}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$，$B_{A,V} = 0.6 \sim 1.5\text{m/h}$（$100 < \omega < 200\text{m}^2/\text{m}^3$），$R \leqslant 1$。

在小负荷下，出水 BOD 浓度为 5mg/L（误差 40%），出水铵氮浓度为 1.5mg/L（误差 50%）。

随着滤池介质类型的改进，传统生物滤池可去除废水中全部铵氮，但这种工艺在实际应用中缺乏竞争力。

生物转盘也可用作二段式硝化反应器，一般由4个依次排列的理想混合反应池组成，流态接近推流式。有机物去除主要在生物转盘进水端进行，而铵氮氧化主要在转盘出水端进行。生物转盘硝化作用负荷一般为$B_A=4\sim5gBOD/(m^2\cdot d)$。

硝化生物滤池也可设计成带曝气或纯氧供给的淹没式滤池形式。

7.2.6 生物滤池与活性污泥组合硝化

二段式硝化过程可设计成一段为生物滤池，另一段为活性污泥，如图7.18所示。这种组合硝化设施在20世纪60年代曾获得广泛应用，后被活性污泥设施代替，原因是活性污泥过程建设费用较低。但这种组合硝化设施（生物滤池加活性污泥）在近几年重新引起注意，特别是在高浓工业废水的处理上。这种情况与生物滤池用新型塑料介质代替传统石块介质有关。

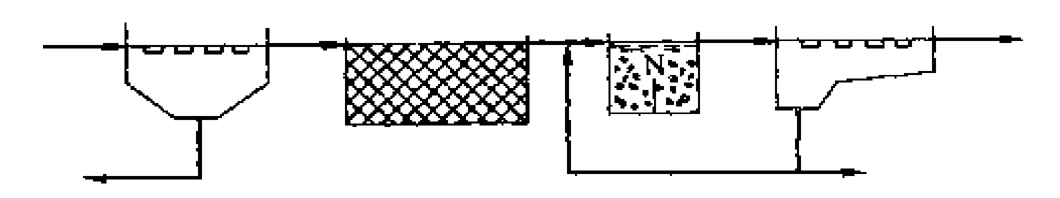


图7.18 生物滤池与活性污泥组合二段式硝化过程示意图

7.3 硝化过程设计

有关硝化过程设计的文献很多，但获得实际应用的很少，原因是硝化本身一般不是单独存在，而是与其他过程交混在一起，设计时还须考虑多方面的情况，难以建立一个统一的设计规范。

7.3.1 活性污泥硝化

用于硝化的活性污泥过程与用于去除有机物的活性污泥过程在设计上有所不同。对去除有机物而言，活性污泥过程的设计目标是使废水出水达到水质要求；而对铵氮氧化而言，活性污泥过程的设计目标是保证硝化菌的存活。若活性污泥中存在足够多的硝化菌，

铵氮有可能完全氧化；若活性污泥的条件使硝化菌不能存活，则无硝化作用发生。因此硝化活性污泥过程的设计可相应简化。

硝化活性污泥过程的设计有多种方法，以下做简要介绍。

7.3.1.1 基于污泥负荷

是活性污泥过程设计的常用方法。设计的基本假定是废水中无铵氮，污泥中无硝化菌，纯粹只考虑有机碳去除。此时，污泥负荷根据式（5.6）计算：

$$B_{X,BOD}=Q_1C_{BOD,1}/(V_2X_2)$$

曝气池体积根据式（5.14）计算：

$$V_2=Q_1C_{BOD,1}/(X_2B_{X,BOD})$$

只要污泥负荷足够小［如 0.15kgBOD/(kgSS·d)］，则活性污泥过程曝气池即具有硝化功能，见表 7.5。

表 7.5 以污泥负荷为基础的活性污泥过程设计（10℃）

参 数	数 值			
污泥负荷/[kgBOD(S)/(kgSS(B)·d)]	0.05	0.15	0.3	0.6
出水 BOD 浓度/(g/m³)	5～10	10～20	15～25	20～40
硝化作用	有	有	无	无
好氧污泥稳定化	有	无	无	无

7.3.1.2 基于好氧泥龄

在好氧泥龄的基础上可以做进一步设计，须注意维持硝化菌在过程中的存活。设计基础为废水有机物浓度及活性污泥浓度。好氧泥龄可根据式（5.6）计算，参见图 7.2：

$$\theta_{X,好氧}=M_X/F_{SP}=V_2X_2/F_{SP}$$

曝气池体积可根据式（7.8）计算：

$$V_2=\theta_{X,好氧}F_{SP}/X_2 \tag{7.8}$$

例 7.5 试设计一硝化过程。该硝化过程工艺流程可有两种，如图 7.19 所示，一种为反应池交替作为曝气池与沉淀池（左），另一种为曝气池与二沉池单独设置（右）。试计算两种流程所需反应池体积，假定 10℃ 时硝化作用可进行完全，不考虑污泥处置。负荷为 20000 人口当量[0.2m³ 废水/(人·d)，60gBOD/(人·d)]。

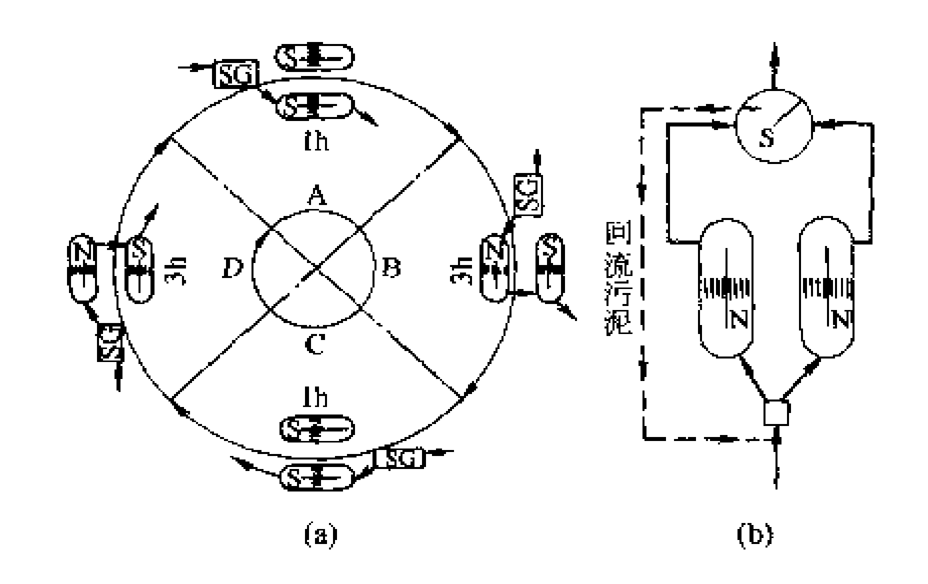


图 7.19　硝化过程工艺流程

(a) 反应池交替为曝气池与二沉池；

(b) 曝气池与二沉池单独设置

SG—格栅和沉沙池；N—硝化；S—沉降

解：根据图 7.2 可知，对于两种流程，好氧泥龄均选 11 天。该数据适用于普通城市污水，无安全系数在内（不考虑因负荷变化或抑制物质存在而引起的问题）。

图 7.19 右图曝气池中污泥维持好氧状态。一般污泥浓度为 3kgVSS/m³，产率常数为 0.6kgVSS/kgBOD，根据式（7.8）可以求出曝气池的体积：

$$V_2 = \theta_{X,好氧} F_{SP}/X_2 = \theta_{X,好氧} Y_{obs}(Q_1C_1 - Q_1C_3)/X_2$$

$$= 11 \times 0.6 \times (1200 - 60) \div 3 = 2510(m^3)$$

式中　Q_1C_1 = 1200kgBOD/d，为进水 BOD 浓度［20000 人 × 60gBOD/(人·d)］；Q_1C_3 为出水 BOD 浓度，若 BOD 去除率为 95%，则 $Q_1C_3 = 0.05 \times 1200 = 60$kgBOD/d。

若流程无独立二沉池，曝气池污泥在一个循环周期中只有 3/8 时间处于好氧条件下。因好氧污泥下曝气池所需体积仍为 2510m³，故总体积为2510÷(3/8)＝6690m³。

7.3.1.3　基于出水浓度

可利用计算机程序对活性污泥硝化过程内进水铵氮及 COD 浓

度、流量、温度对硝化出水浓度的影响进行详细计算，发现导致出水铵氮铵盐超标的因素。

由图 7.20 可知，若活性污泥过程进水铵氮浓度过高，则出水铵氮浓度会超标。这种情况会出现周期性，如铵氮浓度很高的污泥消化、浓缩或脱水工序的出水定时排入活性污泥过程进行处理时(早晨或中午)，此时硝化工艺已处在高负荷运行中，进水铵氮浓度的突然增加会导致出水铵氮超标。

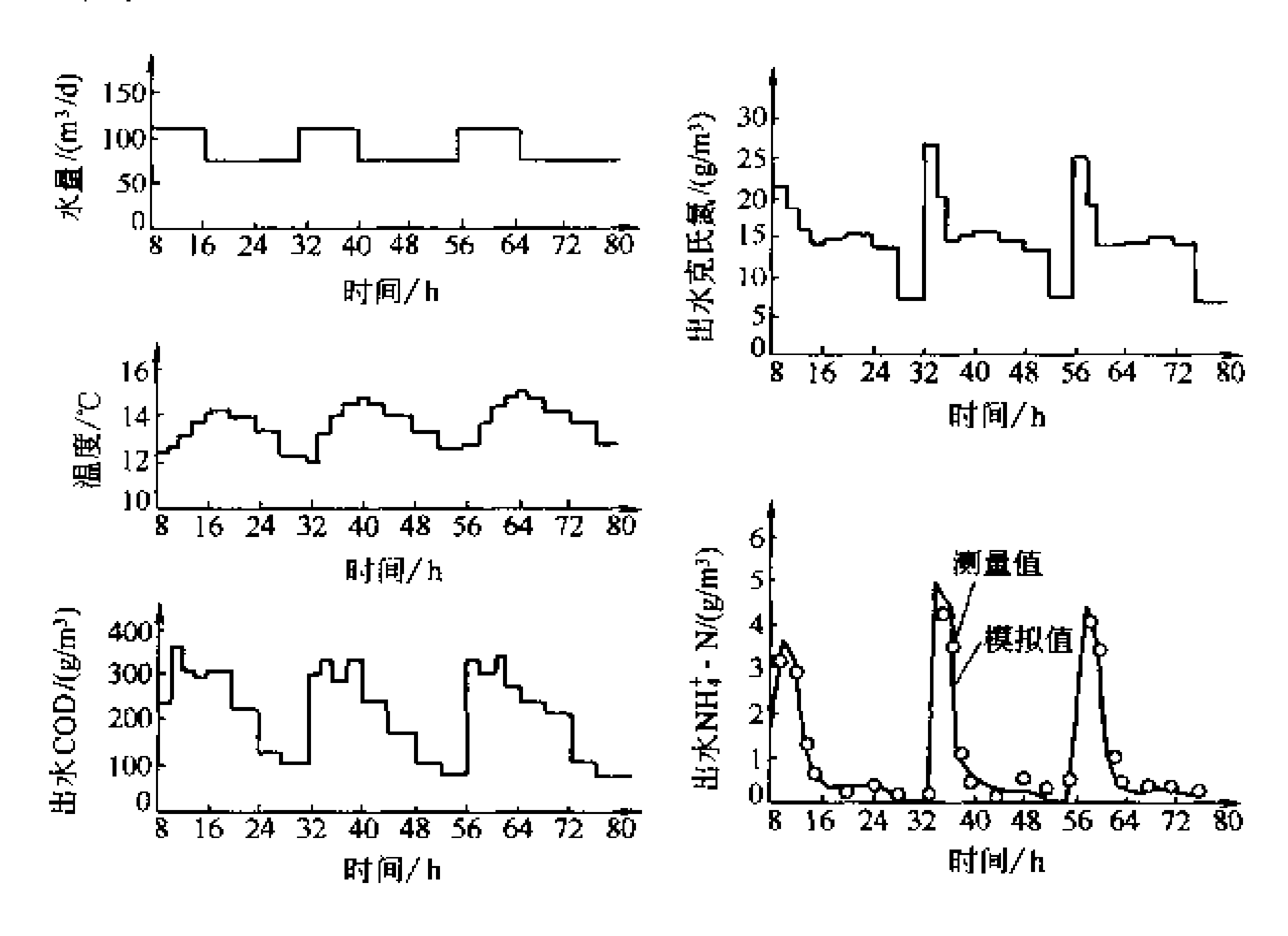


图 7.20 进水水质对出水铵氮含量的影响

7.3.2 优化硝化工艺

许多活性污泥过程缺乏硝化作用，尤其在冬季，如图 7.21 所示。其主要原因是好氧泥龄时间过短。

提高活性污泥过程硝化作用有多种方法，例如：曝气池加盖，可提高池内温度，进而提高硝化反应速率常数；去除某些组分，可消除可能对反应速率起控制作用的物质；投加石灰升高系统 pH

值，以防因硝化降低系统 pH 值而减弱硝化作用。表 7.1 显示硝化作用与组分浓度有'·定相关性。但增加铵氮浓度对速率影响较小，这是因为去除速率在铵氮浓度较小时即达最大，继续增加铵氮浓度对反应速率影响不大。而提高溶解氧浓度却能较大地提高反应速率。图 7.22 显示溶解氧浓度对硝化反应速率的影响，可以看出随溶解氧浓度增加反应速率明显提高。

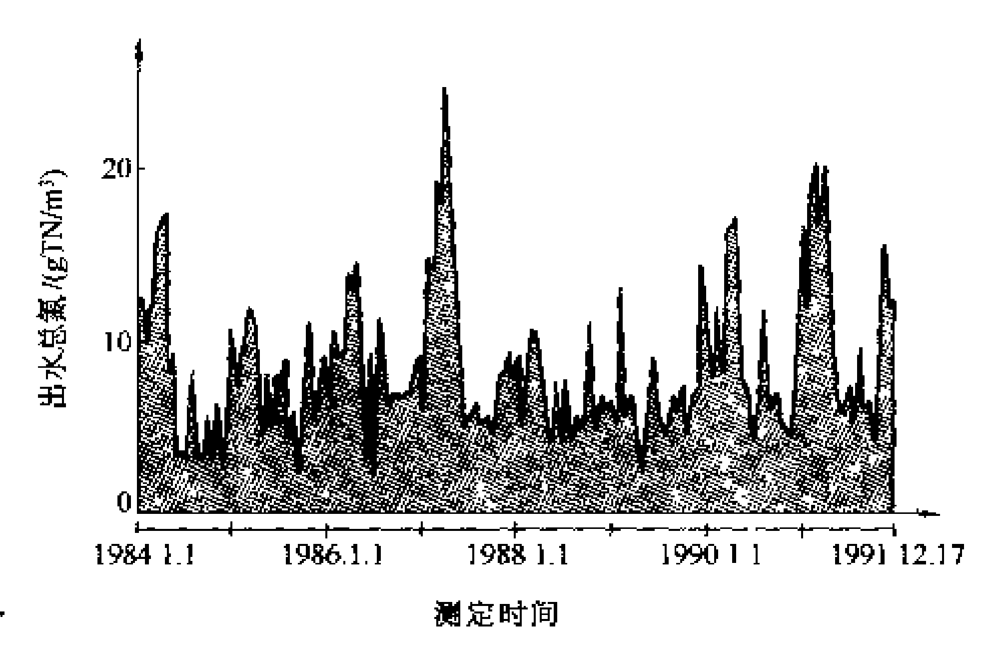


图 7.21　冬季硝化活性污泥过程出水总氮含量

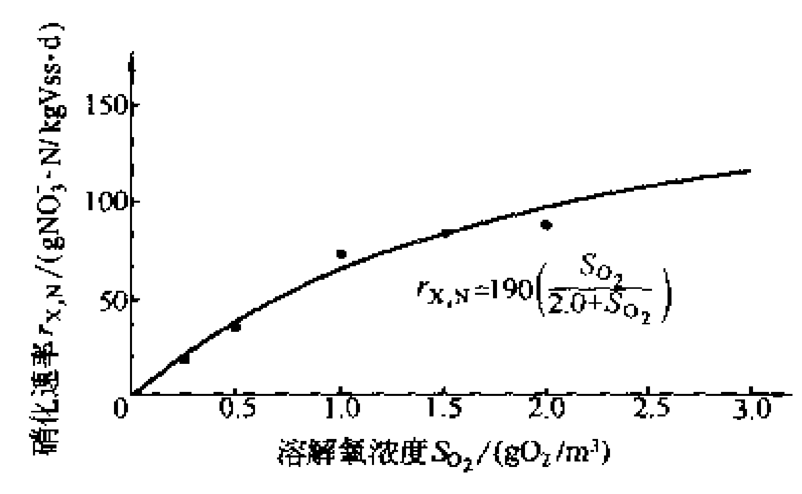


图 7.22　溶解氧含量对硝化作用的影响

($K_{S,O_2}=2gO_2/m^3$)

硝化菌的数量一般不能超过废水允许的量，但硝化作用不佳时可以通过提高曝气池污泥浓度、延长好氧泥龄等方法使硝化菌数量

达到最大值。

7.3.3 硝化生物滤池

硝化生物滤池的设计目前尚无统一规范。近年对滤池石块及塑料介质的研究提高了生物滤池的硝化功能，使硝化生物滤池的使用有扩展趋势，例如已开发了一种空气可通入介质内部的淹没式硝化滤池。

下面介绍两种硝化生物滤池的设计方法。第1种设计原理已获得广泛应用；第2种主要用于设计单起硝化作用的生物转盘，其原理为生物膜反应动力学，详见第6章。

7.3.3.1 方法Ⅰ

该方法基于滤池每日每单位面积去除的铵氮量。硝化作用生物滤池稳态时氮的质量平衡为式（7.5）：

$$Q_1(C_{N,1}-C_{N,3})=r_{A,NH_4}A_{2}*$$

铵氮的零级去除速率 r_{A,NH_4} 须通过实验验证，或从处理相似废水的设计中得到。

表7.6为生物转盘处理工业废水时铵氮的去除速率，数值需根据温度变化进行修正。表中数值也适用于有机物已大部分去除的生

表7.6　硝化生物膜反应器平均铵氮去除速率（20℃）

废水种类	硝化作用的速率 r_{A,NH_4}/[gN/(m²·d)]	
	最小值	最大值
制革业	2.35	2.61
化肥业	2.36	2.67
渗滤液	2.42	2.66
城市污水1	2.03	2.56
城市污水2	1.69	1.82
城市污水3	2.20	2.56
城市污水4	4.61	4.84
混合污水管溢流	1.53	1.97
煤气厂	2 25	2.36
焦炭业	0.04	0.12

活污水去除铵氮的设计。生物滤池是否存在硝化作用的判据可参见式（7.7）。在德国，处理生活污水的硝化生物滤池的负荷一般为 4～5gBOD/(m^2·d)。

7.3.3.2　方法Ⅱ

该方法以第6章关于生物膜可溶物质去除速率的原理为基础，见图7.23所示生物转盘硝化反应器示意图。

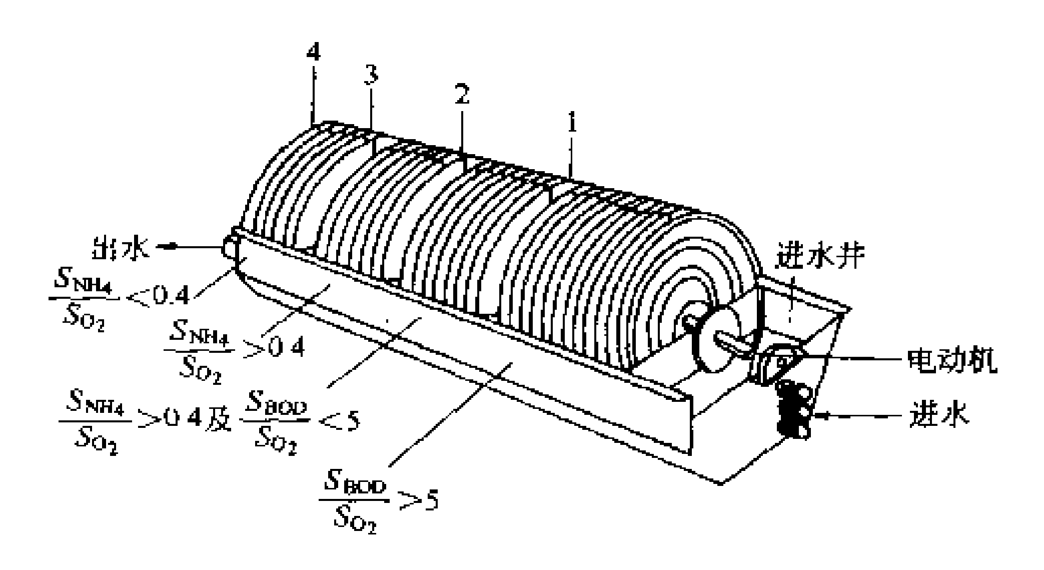


图7.23　硝化生物转盘工作原理示意图

1—第1段：仅去除BOD；2—第2段：溶解氧控制硝化作用及BOD去除；3—第3段：主要为溶解氧控制硝化作用；4—第4段：铵氮控制硝化作用

设计生物转盘时须同时考虑铵氮的去除、有机物的去除以及溶解氧的补充及消耗。转盘每一段的反应速率由有机物浓度、铵氮浓度或溶解氧浓度控制。设计计算可从进水浓度开始，一段接一段依次进行；也可从出水铵氮含量要求开始，反向依次对各段进行设计。为确定硝化生物膜反应器最佳运行参数，计算工作量很大。计算时，可先使用简化模型，然后使用较详尽的模型，利用计算机求解。表7.2为详尽模型的过程矩阵，包括有机碳氧化（异养菌）、硝化（自养菌）及反硝化（异养菌）。表7.3和表7.4为计算所用参数数值。表7.7为生物转盘4段的计算结果，废水经初沉后的总负荷为 5gBOD/(m^2·d)，处理后铵氮从 25.0gNH_4^+-N/m^3 降到 0.6gNH_4^+-N/m^3，硝态氮从 1.0gNO_3^--N/m^3 增加到 19.8g

NO_3^--N/m^3。

表 7.7　生物转盘 4 段计算结果[总负荷为 $5gBOD/(m^2 \cdot d)$]

（进水：$4000m^3/d$；循环量：0）

参　数	单　位	数　值				
		入水	反应池 1	反应池 2	反应池 3	反应池 4
体积	m^3		100	100	100	100
表面积	m^2		30000	30000	30000	30000
K_La 值	d^{-1}		600	600	600	600
溶解氧	g/m^3	2.0	6.3	7.4	7.7	9.3
降解 COD	g/m^3	150.0	34.7	7.0	2.1	1.5
NH_4^+-N	g/m^3	25.0	20.1	11.8	2.7	0.6
NO_2^--N	g/m^3	0.5	0.5	0.5	0.3	0.2
NO_3^--N	g/m^3	1.0	0.6	7.9	17.2	19.8
HCO_3^-	mol/m^3	6.0	5.7	4.6	3.3	2.9
惰性 COD	g/m^3	30.0	32.9	34.3	35.3	36.1
异养菌	g/m^3	120.0	167.6	175.1	170.6	163.0
亚硝化菌	g/m^3	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
硝化菌	g/m^3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

8 反 硝 化

废水脱氮的必要性目前已成共识。从水中除氮可使用物理、化学或生物方法，如离子交换（饮用水）、反渗透（饮用水）、气提（废水除 NH_3）、化学反硝化、化学沉淀（$MgNH_4PO_4$）、生物反硝化（饮用水和废水）等，其中生物反硝化是废水脱氮的主要方法。

反硝化是指微生物将硝态氮转化为氮气的过程。一般城市污水中的氮是以还原态形式存在（铵氮），在反硝化前须进行硝化处理（参见第7章），因而反硝化过程并非独立进行，而是与硝化过程紧密相关。反硝化过程中硝态氮氧化有机物与有机物好氧异养降解中溶解氧氧化有机物类似，因此反硝化过程也是有机物去除的过程。

有机物去除、硝化、反硝化这三者间的合理配置，在废水处理技术开发中有重要意义。

废水反硝化处理有近30年历史。尽管到1994年世界上已经有1000个以上反硝化装置，但运行时间一般少于15年。目前，对反硝化的了解主要基于实验室小试或模拟厂中试。生物滤池反硝化的方法同样主要依赖于试验数据。

8.1 质量平衡

如前所述，反硝化过程与有机物氧化相关。有机物氧化过程可以单独设置，也可与硝化、反硝化过程混合设置。不同过程的微生物反硝化工艺基本相同，不同处仅为有机物消耗量（即C/N比）及污泥中反硝化菌所占的比例。

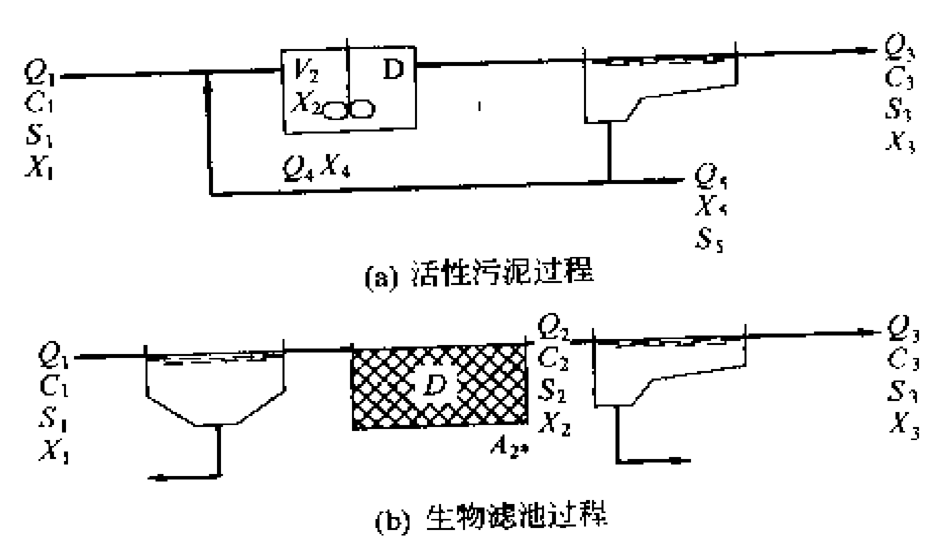
8.1.1 单独反硝化

反硝化工艺可在活性污泥或生物滤池中进行，流程可见图8.1。若相关反应及速率已知，则可写出反硝化过程的质量平衡。表8.1为单独反硝化过程的模型矩阵，表中 η_g 为污泥中反硝化异

表 8.1 单独反硝化过程矩阵

过程 j	组分 i									过程方程
	S_s/(kgCOD/m^3)(易降解有机物)	X_s/(kgCOD/m^3)(缓慢降解有机物)	X_{bh}/(kgCOD/m^3)(异养菌)	X_I/(kgCOD/m^3)(惰性悬浮有机物)	S_{NO_3}/(kgN/m^3)(硝态氮)	S_{NH_4}/(kgN/m^3)(铵氮)	S_{nd}/(kgN/m^3)(可溶有机氮)	X_{nd}/(kgN/m^3)(悬浮有机氮)	S_{alk}/(eqv/m^3)(碱度)	
1. 异养菌缺氧生长	$-1/Y_{max,H}$		1		$-(1-Y_{max,H})/2.86Y_{max,H}$	$-f_{XB,N}$			$(1-Y_{hmax,H})/(14\times 2.86Y_{max,H})-f_{XB,N}/14$	$\mu_{maxH}[S_S/(K_S+S_S)][K_{S,O_2H}/(K_{S,O_2H}+S_O)][S_{NO_3}/(K_{S,NO_3}+S_{NO_3})]X_{B,H}\eta_g$
2. 异养菌衰减		$1-f_{XB,NI}$	-1	$f_{XB,NI}$				$f_{XB,N}$		$b_H X_{B,H}$
3. 可溶有机氮氨化						1	-1		1/14	$k_a S_{S,N} X_{B,H}$
4. 有机碳"水解"	1	-1								$k_h X_S$
5. 有机氮"水解"							1	-1		$k_h X_{S,N}$

养菌所占的分数。



(a) 活性污泥过程

(b) 生物滤池过程

图 8.1 反硝化工艺流程图

8.1.1.1 活性污泥过程

若图 8.1（a）曝气池为完全混合理想型，则稳态时池内硝态氮质量平衡式为：

$$Q_1 S_{NO_3,1} - r_{V,S} V_2 = Q_3 S_{NO_3,3} + Q_5 S_{NO_3,5}$$

出水硝态氮浓度为：

$$S_{NO_3,3} = (Q_1 S_{NO_3,1} - r_{V,S} V_2 - Q_5 S_{NO_3,5}) / Q_3$$

若 $Q_3 = Q_1$，$Q_5 S_{NO_3,5} = 0$，水力停留时间 $\theta_2 = V_2/Q_1$，则：

$$S_{NO_3,3} = S_{NO_3,1} - r_{V,S}\theta_2 \tag{8.1}$$

硝态氮的消耗速率 $r_{V,S}$为：

$$r_{V,S} = v_{X,S} r_{V}, \cdots$$

式中 r_V，…为该活性污泥过程内硝化菌缺氧生长速率；列于表 8.1 右侧；硝态氮消耗与硝化菌生长的化学计量关系 v_{XB,NO_3}列于该表 S_{NO_3}列。

$$r_{V,S} = \frac{(1 - Y_{max,H})\mu_{max,H}}{2.86 Y_{max,H}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{K_{S,O_2,H}}{K_{S,O_2,H} + S_{O_2}} \cdot$$

$$\frac{S_{NO_3}}{K_{S,NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \eta_g \cdot X_{B,H} \tag{8.2}$$

由式（8.1）和式（8.2）可以得到该活性污泥过程出水中硝态氮的浓度。

反硝化过程常可简化为有机物、氧气和硝态氮的零级反应，方程为：

$$r_{V,S}=\frac{\mu_{max,H}}{Y_{max,H}}\cdot\eta_g\cdot X_{B,H}$$

例 8.1 某化工废水含有高浓硝态氮与有机物，可使用单独反硝化进行处理。已知废水流量 $Q_1=2700m^3/d$，反硝化反应器体积 $V_2=400m^3$。反应器进口和出口组分浓度为：

成　分	单　位	进　口	出　口
COD	$gCOD/m^3$	600	140
NO_3^--N	gNO_3^--N/m^3	50	2

若过程达稳态，试求硝态氮去除率 $r_{V,S}$。

解：根据式（8.1）可知：

$$r_{V,S}=(S_{NO_3,1}-S_{NO_3,3})/\theta_2$$

水力停留时间：

$$\theta_2=V_2/Q_1=400\div2700=0.15(d)$$

代入已知 $S_{NO_3,1}$、$S_{NO_3,3}$，可得硝态氮去除速率：

$$r_{V,S}=(50-2)\div0.15=320[gNO_3^-\text{-}N/(m^3\cdot d)]$$

8.1.1.2　生物滤池

图 8.1（b）为生物膜反硝化工艺，稳态时硝态氮质量平衡为：

$$Q_1S_{NO_3,1}-r_{A,NO_3}A_2=Q_3S_{NO_3,3} \tag{8.3}$$

式中　r_{A,NO_3}是单位面积生物膜上硝态氮的去除速率。

生物滤池反硝化中，废水中有机物浓度及硝态氮浓度以及各自在生物膜中的扩散系数决定生物膜中是有机物还是硝态氮为硝态氮去除速率的控制因素。参见式（6.11）。若有机物易降解（即易扩散进入生物膜），且在生物膜中有机物降解为零级反应，则：

若以下条件成立

$$S_{COD,2} < S_{NO_3,2} D_{NO_3,2} v_{NO_3,COD} / D_{COD,2} \qquad (8.4a)$$

则有机物为生物膜硝态氮去除速率控制因素。式中 $v_{NO_3,COD}$为有机物和硝态氮间的化学计量系数（一般为5.5～6kgCOD/kgNO_3^--N），$D_{COD,2}$为生物膜上有机物扩散系数，$D_{NO_3,2}$为生物膜上硝态氮的扩散系数。

若以下条件成立

$$S_{NO_3,2} < S_{COD,2} D_{COD,2} v_{COD,NO_3} / D_{NO_3,2} \qquad (8.4b)$$

则硝态氮为生物膜硝态氮去除速率控制因素。

若有机物为速率控制因素，且生物膜完全穿透［$\beta>1$，见式(6.6)］，则反应速率为：

$$r_{A,COD} = k_{0Vf,COD} L \qquad (8.5a)$$

若部分穿透（$\beta<1$），则反应速率为：

$$r_{A,COD} = (2D_{COD} k_{0Vf,COD})^{0.5} S_{COD,2}{}^{0.5} \qquad (8.5b)$$

若硝态氮为速率控制因素，且生物膜硝态氮去除为零级反应，则若生物膜完全穿透（$\beta>1$），反应速率为：

$$r_{A,NO_3} = k_{0Vf,NO_3} L \qquad (8.6a)$$

部分穿透（$\beta<1$）时，反应速率为：

$$r_{A,NO_3} = (2D_{NO_3} k_{0Vf,NO_3})^{0.5} S_{NO_3,2}{}^{0.5} \qquad (8.6b)$$

使用上述方程时，须注意 k_{0Vf}的单位与速率控制因素单位的一致性，在式（8.6a）中 k_{0Vf}的单位是 kgNO_3^--N /(m^3 生物膜·d)。

不同有机物的 $k_{0.5A,NO_3}$，D，$v_{NO_3,COD}$和 k_{0Vf,NO_3}值及 $D_{NO_3} \cdot v_{NO_3,COD}/D_{COD}$数值可见表8.2。

图8.2为推流式生物膜反应器出水 NO_3^- 和 CH_3OH 数据。试验时，进水甲醇浓度 S_M 与进水硝态氮浓度 S_N间取不同比值。数据点连线显示，随 S_M/S_N 比值下降，数据点连线依次下降平移。出水数据点连线斜率的平均值表示消耗一定量硝态

氮时有机物的消耗量，即硝态氮与有机物之间的化学计量关系，数值为 3.1$kgCH_3OH/kgNO_3^-$-N。

表 8.2 反硝化生物膜反应器参数（20℃）

物质	$k_{0.5A,NO_3}$/[$gN^{0.5}$/($m^{0.5}$·d)]	D/($10^{-4}m^2$/d)	$v_{NO_3,COD}$/(kgCOD/$kgNO_3^-$-N)	$D_{NO_3}v_{NO_3,COD}$/D_{COD}/(kgCOD/$kgNO_3^-$-N)	k_{0VF,NO_3}/[$kgNO_3^-$-N/(m^3·d)]
甲酸	1～3	0.3～0.7	5～6	5～20	10～150
甲醇	1.4～3.7	0.8～4	3.5～4.1	1.8～2.3	20～200
葡萄糖	1～3	0.1～0.7	5～6	5～20	10～150
未知 COD	1～3	0.3～0.6	4～5	5～20	10～150

注：D_{NO_3}=(0.5～1.0)×$10^{-4}m^2$/d。

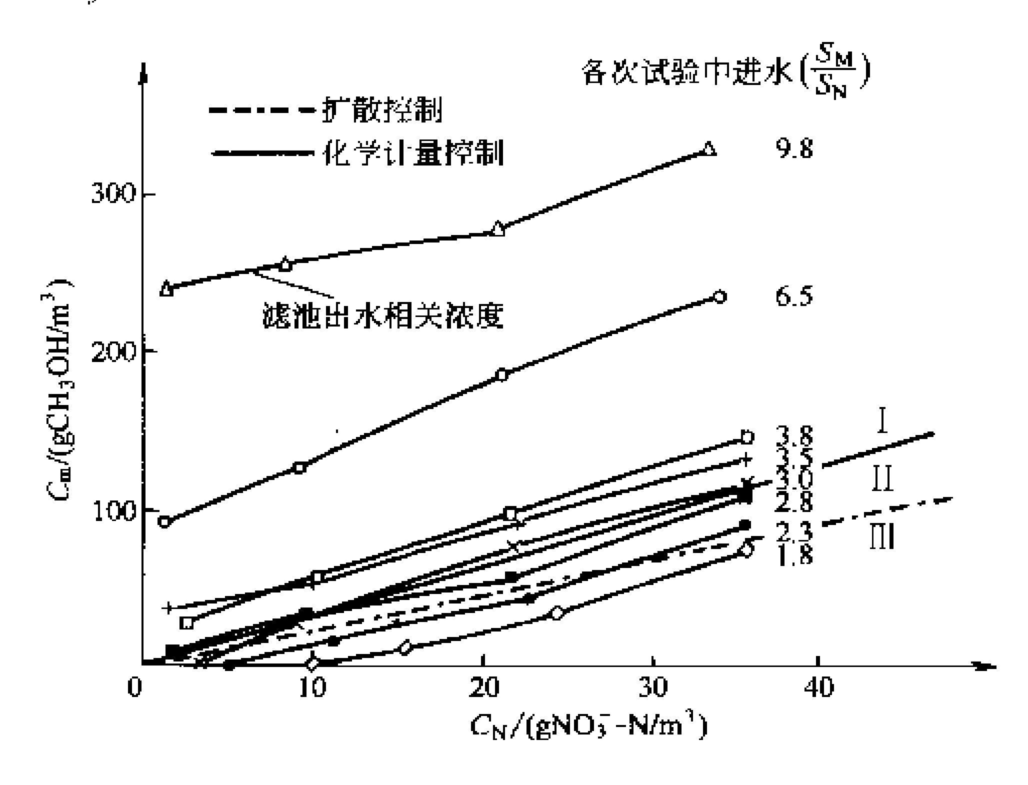


图 8.2 推流式生物膜反应器出水 NO_3 和 CH_3OH 数据

进水 S_M/S_N 值大于 3.1$kgCH_3OH/kgNO_3^-$-N 时（Ⅰ区），硝态氮含量为滤池硝态氮去除速率控制因素；S_M/S_N 小于 2.0 时（Ⅲ区），甲醇含量为硝态氮去除速率控制因素；S_M/S_N 大于 2.0 但小于 3.1 时（Ⅱ区），硝态氮去除速率控制因素从硝态氮含量转变为甲醇含量。

为了使出水硝态氮含量降至 $0gNO_3^- \text{-} N/m^3$，滤池内各处均须满足硝态氮与甲醇间的化学计量关系（3.1），此时硝态氮含量为反应速率的控制因素。

图 8.3 显示生物滤池去除废水硝态氮的实验结果。滤池为降流式，厚 3.0m，介质为 3～5mm 砾石。每次试验的进水体积有所不同，但硝态氮浓度均为 $S_{NO_3,1} = 23gNO_3^- \text{-} N/m^3$。采样点在滤池不同深度。右图显示，单位时间单位体积滤池内硝态氮去除率 r_{V,NO_3} 与滤池该点硝态氮浓度有关：

$$r_{V,NO_3} = k_{0.5V,NO_3} S_{NO_3}^{0.5}$$

式中 $k_{0.5V,NO_3} = 51g/(m^3 \cdot h)$。

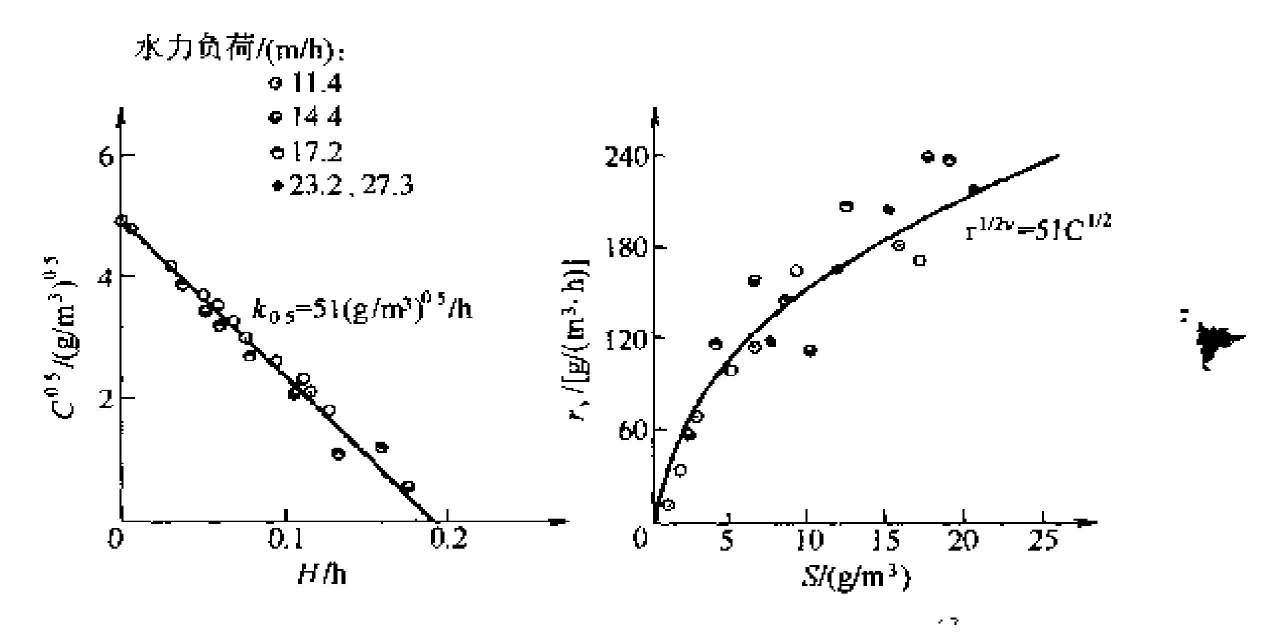


图 8.3 废水生物滤池反硝化实验结果

（滤池介质为 3～5mm 砾石，温度 17℃，硝态氮去除速率为半级反应）

图 8.3 左图显示在不同进水负荷下出水硝态氮浓度平方差与废水停留时间的关系为一条直线，停留时间根据式（6.12）和式（6.13）计算：

$$S_{NO_3,1}^{0.5} - S_{NO_3}^{0.5} = 0.5 k_{0.5V,NO_3} \theta$$

$$k_{0.5V,NO_3} = 2(S_{NO_3,1}^{0.5} - S_{NO_3}^{0.5})/\theta$$

由图可知硝态氮的去除速率为半级反应。

该试验中，不同水力负荷时出水硝态氮浓度平方差与废水停留时间的数据点处于同一直线，表明水膜扩散即由水相向生物膜的扩散不是速率控制因素，而生物膜内的扩散是硝态氮去除速率的控制因素。

例 8.2 图 8.3所示反硝化生物滤池中生物膜厚度 $L \approx 200\mu m$，比表面积 $\omega = 1000m^3/m^2$，扩散系数为 $0.7 \times 10^{-4} m^2/d$，试求生物膜完全穿透时硝态氮的浓度。

解： 因 $k_{0.5V,NO_3} = 51(g/m^3)^{0.5}/h = 1.2 \times 10^3 (gNO_3^- \text{-}N)^{0.5}/(m^{1.5} \cdot d)$，故：

$$k_{0.5A,NO_3} = k_{0.5V,NO_3}/\omega = 1.2(gNO_3^- \text{-}N)^{0.5}/(m^{0.5} \cdot d)$$

该值小于表 8.2 的数值，因滤池中仅有部分生物膜与流动的废水接触。对于半级生物膜反应，$k_{0.5A,NO_3} = (2D_{NO_3} k_{0Vf,NO_3})^{0.5}$，故：

$$k_{0Vf,NO_3} = (k_{0.5A,NO_3})^2/2D_{NO_3} = 1.2^2 \div (2 \times 0.7 \times 10^{-4})$$
$$= 1.0 \times 10^4 gNO_3^- \text{-}N(m^3 \cdot d) = 10kgNO_3^- \text{-}N/(m^3 \cdot d)$$

根据 $\beta^2 = 1 = 2D_{NO_3} S_{NO_3}/k_{0Vf,NO_3} L^2$，可得：

$$S_{NO_3} = k_{0Vf,NO_3} L^2/2D_{NO_3}$$
$$= 1.0 \times 10^4 \times (2 \times 10^{-4})^2/(2 \times 0.7 \times 10^{-4})$$
$$= 2.9gNO_3^- \text{-}N/m^3$$

8.1.2 组合硝化和反硝化

可在活性污泥过程中实现，流程可见图 8.4。若已知该过程内各相关过程的反应速率，即可写出过程稳态时的质量平衡方程。该过程的动力学矩阵可见表 5.7。

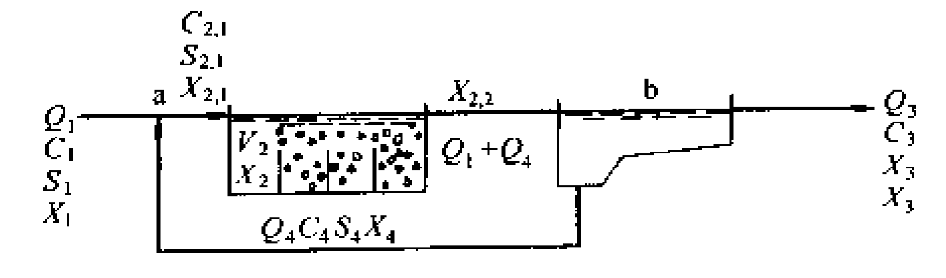


图 8.4 活性污泥过程组合硝化和反硝化示意图

在该硝化、反硝化组合过程中，有关微生物中硝化菌的稳态质量平衡很重要，通过对该平衡的计算可以判断硝化菌是否脱离了反应器。硝化菌的稳态质量平衡与式（7.1）一致，现改用图 8.4 所示符号，可得硝化菌稳态质量平衡方程为：

$$Q_1 X_{B,A,1} + r_{V,XB} V_3 - b_A X_{B,A,3} V_3 = Q_4 X_{B,A,4} + Q_6 X_{B,A,6}$$

类似于式（7.3）的推导，可得硝化菌泥龄：

$$\theta_{X,A} = 1/\mu_{obs,A,net}$$

注意好氧泥龄计算中仅包括 V_3。

生物滤池可进行反硝化。若流过滤池的废水处于好氧状态，但废水硝态氮浓度高而溶解氧浓度低，硝态氮进入生物膜的深度大于溶解氧，此时生物膜同样可进行反硝化。若生物膜最里层存在有机物，则反硝化也可在该处发生；但由于硝态氮在生物膜内的扩散路径较长，反硝化速率会有所下降。

图 8.5 显示了生物膜中好氧、缺氧及厌氧 3 个区域内废水各组分的浓度分布：

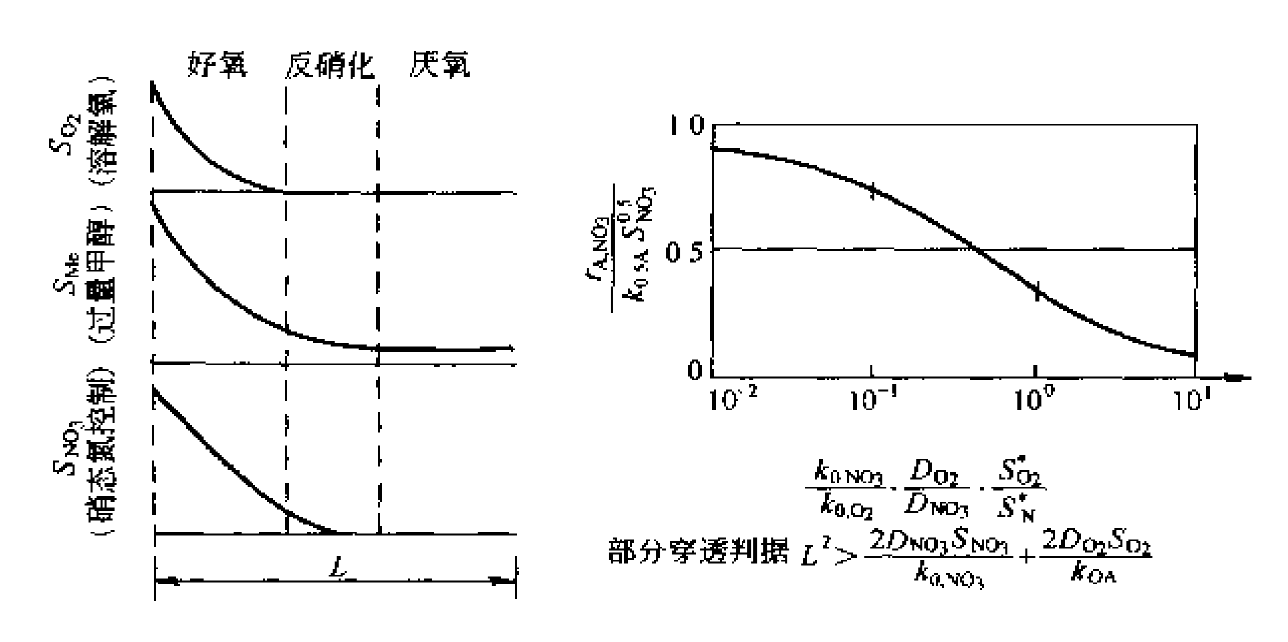


图 8.5 废水好氧条件下生物膜发生反硝化过程分析

好氧区（$0 < X < X_0$）

$$\frac{\partial^2 S_{NO_3}}{\partial X^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 S_{O_2}}{\partial X^2} = \frac{k_{0Vf,O_2}}{D_{O_2}}, \quad \frac{\partial^2 S_{Me}}{\partial X^2} = \frac{k_{0Vf,Me}}{D_{Me}}$$

缺氧区（$X_0 < X < X_N$）

$$-\frac{\partial^2 S_{NO_3}}{\partial X^2}=\frac{k_{0Vf,NO_3}}{D_{NO_3}},\qquad \frac{\partial^2 S_{O_2}}{\partial X^2}=0,\qquad \frac{\partial^2 S_{Me}}{\partial X^2}=\frac{k_{0Vf,Me}}{D_{Me}}$$

厌氧区（$X_n < X < L$）

$$S_{NO_3}=0,\qquad \frac{\partial^2 S_{O_2}}{\partial X^2}=0,\qquad \frac{\partial^2 S_{Me}}{\partial X^2}=\frac{k_{0Vf,Me}}{D_{Me}}=\text{常数}$$

图 8.5 左图横坐标为膜厚度，显示废水溶解氧、甲醇及硝态氮扩散进入生物膜的程度。好氧区硝态氮浓度分布为一直线，缺氧区硝态氮浓度为一抛物线，显示硝态氮在缺氧区进行反硝化。右图横坐标为溶解氧在生物膜内扩散距离与硝态氮在膜内扩散距离的比值，纵坐标为硝态氮在生物膜单位面积反应速率 r_{A,NO_3} 与无溶解氧时硝态氮去除半级反应速率 $k_{0.5A,NO_3}S_{NO_3}^{0.5}$ 的比值。该图显示，随膜内溶解氧含量上升，硝态氮在膜内的去除速率逐渐下降，表示生物膜内存在溶解氧时反硝化速率会下降。

有溶解氧存在时硝态氮对生物膜的穿透程度可以用溶解氧的穿透程度与纯硝态氮的穿透程度表示：

$$\beta_{NO_3,red}=\beta_{O_2}^2+\beta_{NO_3}^2$$

式中 β_{O_2} 为溶解氧穿透程度，β_{NO_3} 为纯硝态氮穿透程度，$\beta_{NO_3,red}$ 为有溶解氧存在时硝态氮的穿透程度。

$$\beta_{NO_3,red}^2=2D_{O_2}S_{O_2}/(k_{0Vf,O_2}L^2)=2D_{NO_3}S_{NO_3}/(k_{0Vf,NO_3}L^2)$$

例 8.3 在理想完全混合生物滤池中，已知溶解氧浓度 $S_{O_2}=2gO_2/m^3$，甲醇浓度 $S_{Me}=20gCH_3OH/m^3$，硝态氮浓度 $S_{NO_3}=5gNO_3^--N/m^3$。试求每单位面积生物膜对甲醇和硝态氮的去除率。

解：选择下列工艺参数（根据表 6.1、表 6.2 和表 8.2，以 gCH_3OH 计，不以 gCOD 计）。

对于甲醇（Me）和溶解氧：

$$k_{0Vf,NO_3}=90kgCH_3OH/(m^3\cdot d)$$

$$D_{Me}=1.0\times10^{-4}m^2/d$$

$$D_{O_2}=1.7\times10^{-4}m^2/d$$

$$v_{Me,O_2}=1.1gO_2/gCH_3OH$$

对于甲醇和硝态氮：

$$k_{0Vf,NO_3}=30kgNO_3^--N/(m^3\cdot d)$$

$$k_{0.5A,NO_3}=3(gNO_3-N)^{0.5}/(m^{0.5}\cdot d)$$

$$D_{NO_3}=0.7\times10^{-4}m^2/d$$

$$v_{NO_3,Me}=3gCH_3OH/gNO_3-N$$

因

$$S_{O_2}/S_{Me}=2\div20=0.10<(D_{Me}/D_{O_2})v_{Me,O_2}$$

$$=1.0\div1.7\times1.1=0.65$$

故溶解氧为甲醇去除控制因素。

$$R_{A,Me}=(2D_{O_2}k_{0Vf,Me}/v_{Me,O_2})^{0.5}S_{O_2}{}^{0.5}$$

$$=(2\times1.7\times10^{-4}\times90\times10^3\div1.1)^{0.5}\times2^{0.5}$$

$$=7.5(gCH_3OH/d)$$

溶解氧穿透生物膜的厚度为：

$$\beta L=\left(\frac{2D_{O_2}S_{O_2}}{k_{0Vf,O_2}}\right)^{0.5}=\left(\frac{2\times1.7\times10^{-4}\times2}{90\times10^3\times1.1}\right)^{0.5}$$

$$=8.3\times10^{-5}(m)=83(\mu m)$$

硝态氮去除速率为：

$$r_{A,NO_3,max}=k_{0.5A,NO_3}S_{NO_3}^{0.5}=3\times5^{0.5}=7[gNO_3^--N/(m^2\cdot d)]$$

$$\frac{k_{0Vf,NO_3}D_{O_2}S_{O_2}}{k_{0Vf,O_2}D_{NO_3}S_{NO_3}}=\frac{30\times1.7\times10^{-4}\times2}{90\times1.1\times0.7\times10^{-4}\times5}=0.29$$

由图 8.5 可知，硝化速率大约是其最大值的 60%，故：

$$r_{A,NO_3,max}=k_{0.5A,NO_3}S_{NO_3}^{0.5}=3\times5^{0.5}=7[gNO_3^--N/(m^2\cdot d)]$$

由此可见，对生物膜而言，尽管废水中含溶解氧，但是反硝化作用仍较显著。

溶解氧与硝态氮穿透生物膜的厚度为：

$$\beta L = \left(\frac{2D_{O_2}S_{O_2}}{k_{0Vf,O_2}} + \frac{2D_{NO_3}S_{NO_3}}{k_{0Vf,NO_3}}\right)^{0.5}$$

$$= \left(\frac{2\times1.7\times10^{-4}\times2}{90\times10^3\times1.1} + \frac{2\times0.7\times10^{-4}\times5}{30\times10^3}\right)^{0.5}$$

$$= 1.74\times10^{-4}\ (\text{m}) = 174\ (\mu\text{m})$$

读者可求解生物膜甲醇扩散方程，以判断甲醇在生物膜中穿透的深度。

图 8.6 为两个生物滤池重叠组成的反应器，上滤池进行硝化，有空气通入，下滤池进行反硝化。这种反应器目前已完成中试，开始投入运行。反硝化下滤池为推流式，有轴向扩散，Peclet 数（Pe_L）约为 50。硝化上滤池因有曝气，轴向扩散速率较高。

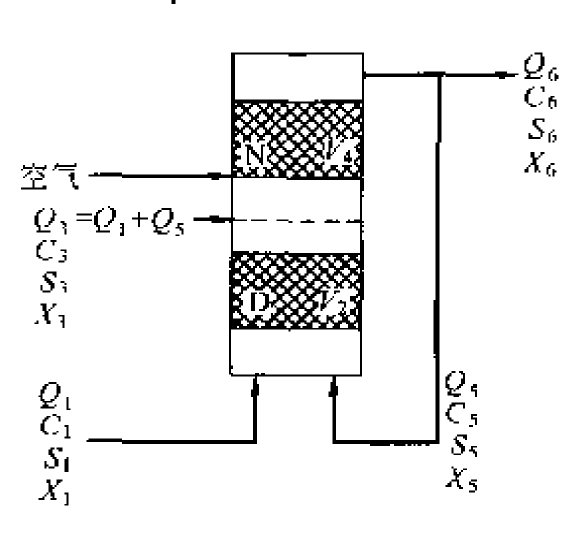


图 8.6　硝化、反硝化混合生物滤池流程图

8.2　反硝化类型

传统反硝化设施主要有 3 种类型，每种类型又有若干形式。近期的发展主要为生物滤池反硝化过程的开发。

活性污泥过程反硝化有两种形式，如图 8.7 所示。一种是单独污泥，即该活性污泥仅进行反硝化而无其他过程发生［图 8.7 (a)］。另一种是混合污泥，即该活性污泥过程不仅起反硝化作用，还进行有机碳氧化等其他过程［图 8.7 (b)］。

反硝化过程之间的差异还在于过程必需的有机物是来自废水还是来自外加碳源（如向过程中投加甲醇、淀粉或甲酸）。

淹没式生物滤池的开发是反硝化工艺的重要进展，使传统滴滤池难以适应的某些反硝化过程条件可以在淹没式滤池中得以维持。

图 8.8 显示若干生物膜反硝化过程流程。生物膜反硝化一般为单独污泥过程，即微生物仅进行反硝化而无其他过程同时进行。

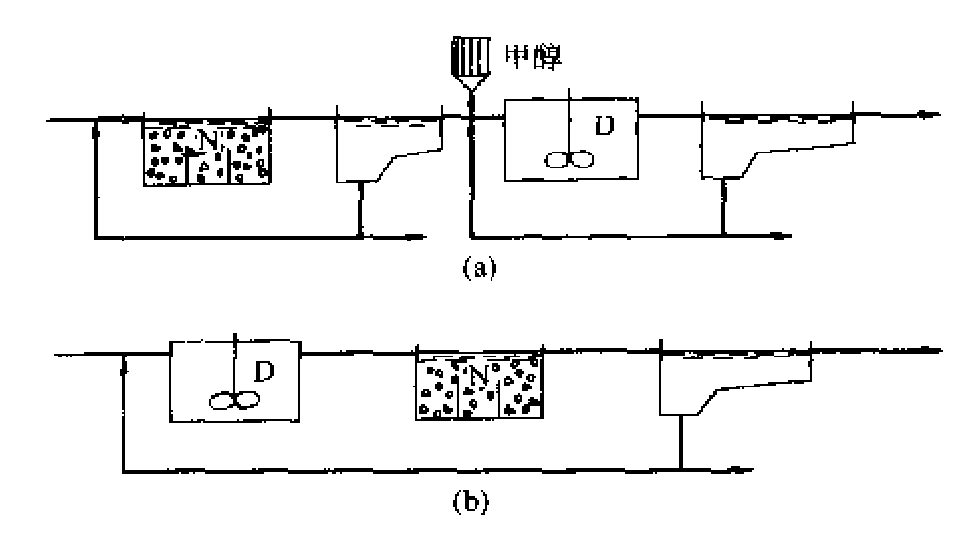


图 8.7　活性污泥过程反硝化流程示意图

(a) 单独污泥反硝化；(b) 混合污泥反硝化

生物转盘反硝化后可接传统二沉池对转盘出水进行固液分离，淹没式滤池和流态化滤池则可利用滤池顶部进行固液分离，剩余污泥可直接从滤池中抽出。

活性污泥反硝化工艺目前已经成熟，得到广泛应用；反硝化滤池目前投入商业运营的尚少，但有的工艺存在潜在的应用可能性。

8.2.1　单独污泥反硝化

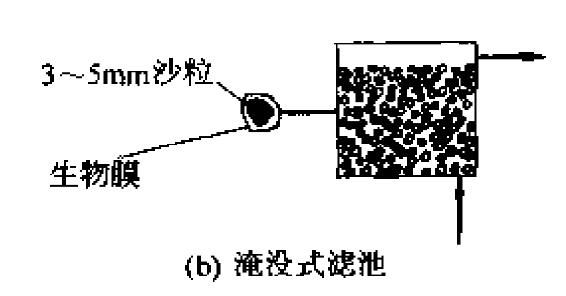
单独污泥反硝化工艺已广泛采用，见图 8.7 (a)。该工艺主要用作原先设计为有机碳氧化及铵氮硝化的活性污泥过程的补充工序，以脱除废水中的氮。

新添加的反硝化工序可接在现存活性污泥过程的尾部，其进水为原有活性污泥过程的出水。由于反硝化过程需消耗有机物，而废水有机碳在原活性污泥过程中已被微生

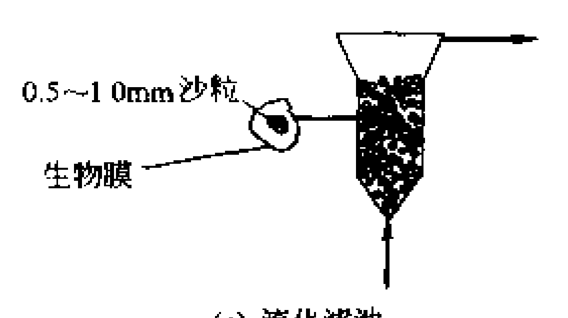
转盘

生物膜

(a) 生物转盘



(b) 淹没式滤池



(c) 流化滤池

图 8.8　生物膜反硝化过程流程示意图

物同化，所以在反硝化工序中须向废水中投加有机物（如甲醇）。

若工业废水含硝态氮，则也可用单独污泥反硝化工艺进行处理，设计为一段式处理工序，如图 8.9 所示。若废水中不含有机物，须向废水中添加有机物（如甲醇）以供反硝化使用。

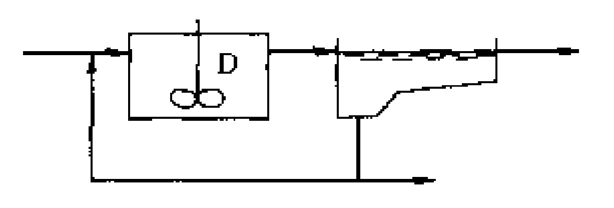


图 8.9 单独污泥反硝化工序示意图

8.2.2 混合污泥反硝化

混合污泥反硝化工艺是目前商业运营的主要反硝化工艺，见图 8.7（b）。该工艺的优点是反硝化过程可使用废水中的有机物，不必另外向废水中投加有机物。同时，该工艺还可减少溶解氧消耗，因部分有机物可被硝态氮氧化。

图 8.10 为后反硝化工艺流程图，曝气池出水所含污泥中的有机物被用作反硝化工艺的能源。该工艺为废水反硝化第 1 个流程，具有历史意义。该工艺第 1 段为有机物去除与铵氮硝化，第 2 段为硝态氮的反硝化脱氮。因反硝化所需有机物须来源于微生物的降解，因此该流程脱氮速率较慢。

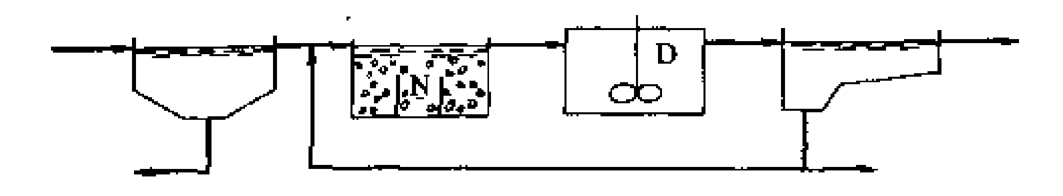


图 8.10 传统的后反硝化工艺流程图

向反硝化过程投加有机碳源可加速废水脱氮过程，流程如图 8.11所示。有机碳源可以是外在的（如甲醇、甲酸等），也可以是

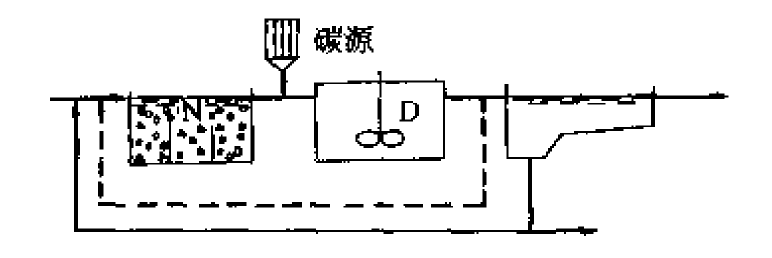


图 8.11 向反硝化过程投加有机碳流程示意图

内在的（废水、沉淀出水、水解产物等）。若碳源含较多还原态氮（如铵氮），则需将反硝化出水回流到第1段再进行硝化，以将铵氮氧化为硝态氮。若回流量大，则须使用前反硝化工艺，如图8.12所示。该工艺可有效利用原污水中的碳源进行反硝化。回流比由所要求的处理效率决定，一般为2～4（包括回流污泥）。

图8.12所示前反硝化回流工艺可以有若干流程。回流可以通过管道在反应器外部进行，也可以在硝化-反硝化混合反应器内部进行。

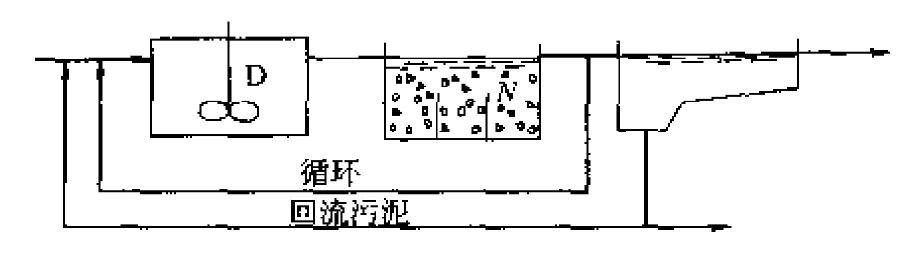


图8.12 前反硝化工艺流程示意图

在设计中，一般并不是将某一反应器单独定为硝化或反硝化，而是将同一反应器在不同时段分别用于硝化或反硝化。因此，图8.12所示流程可以用作前反硝化工艺，也可以用作前反硝化工艺和后反硝化工艺的组合。

图8.13所示交替式过程可视为前反硝化工艺，其回流过程由

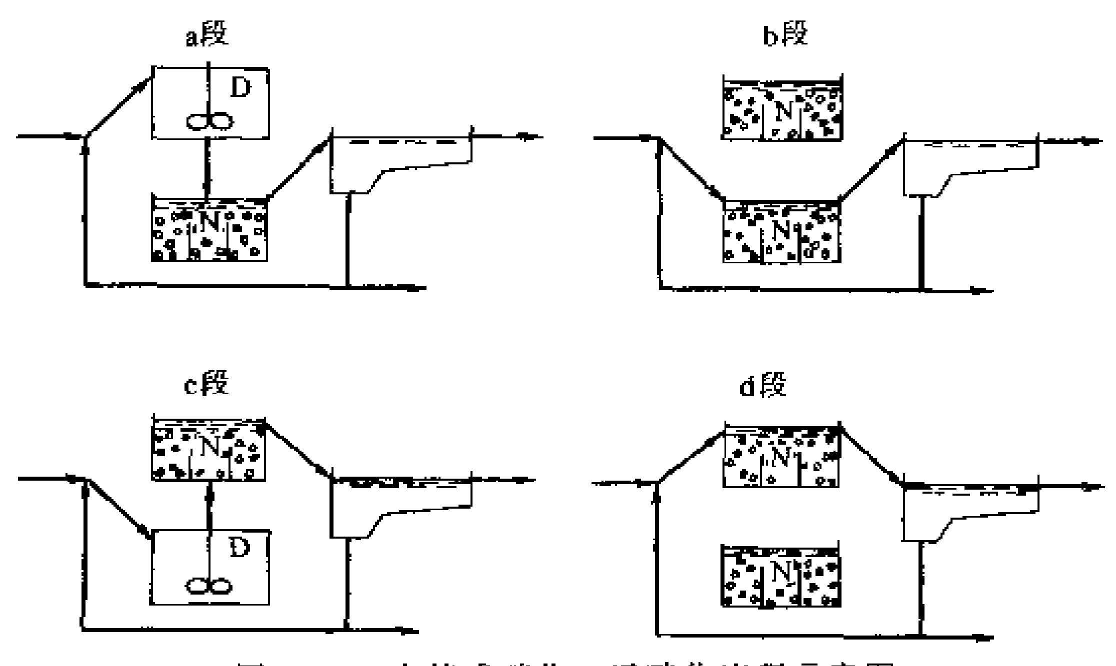


图8.13 交替式硝化、反硝化流程示意图

硝化、反硝化间的转换开关代替。该工艺有利于控制和优化。该系统在某些地区已获得广泛应用。

图8.14为硝化、反硝化交替式流程时间顺序示意图，按照时间顺序各自工艺在各自的回流时间里发生。这种类型可以有许多设计方法。如果提供一个独立的沉淀池，废水可以连续地排放。如果有可能在处理池前面收集废水，那么C段和D段可以方便地发生，以便废水能够进入A段和B段。如果废水进入B段，就能够最大限度地使用原水中用于反硝化的有机物。

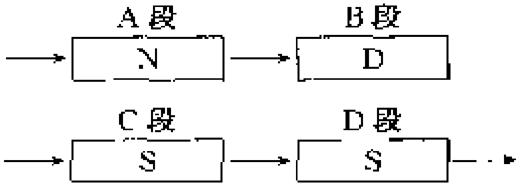


图8.14 硝化、反硝化交替进行时间顺序示意图（SBR或氧化沟）

图8.15所示也是一种交替式反硝化工艺。反应池内部分为好氧区，部分为厌氧区，当污泥随水流在反应池内流动时即交替处于好氧区与厌氧区，同时发生硝化与反硝化的工艺转换。

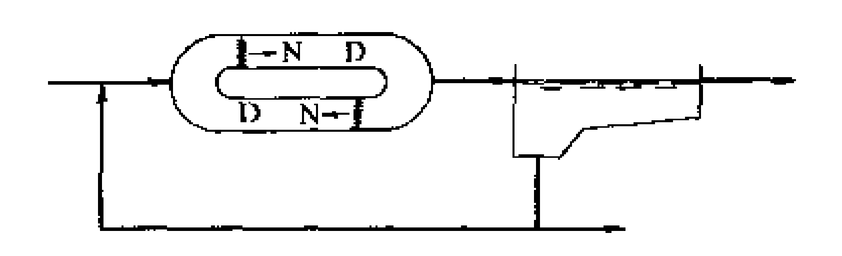


图8.15 交替式硝化、反硝化反应池

上述硝化、反硝化交替式反应池内硝化、反硝化的过程转化周期很短，仅为1～2min，因此硝化、反硝化在过程中似同时发生。实际上，交替式反硝化或混合污泥反硝化过程中反硝化和硝化会同时发生，原因是污泥絮体或生物膜内部存在无氧区，该处存在的硝态氮会发生反硝化反应。即使在硝化区，也可能存在溶解氧浓度较低处，会发生反硝化作用。

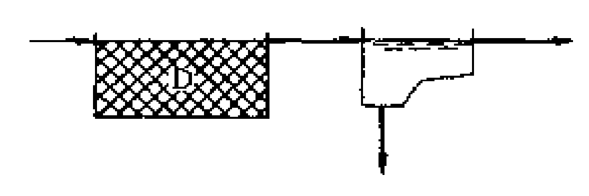


图8.16 淹没式生物滤池流程示意图

8.2.3 反硝化生物滤池

所有反硝化生物滤池均为淹没式，生物膜浸泡在水中。若使用生物转盘或生物填料塔，则污泥可通过沉淀法去除，如图8.16所示。

图 8.17 为带反冲洗装置的生物滤池示意图，图 8.18 为流态化生物滤池示意图。流态化滤池可使用沙粒或塑料件作为主物膜介质，也可无介质，直接使用颗粒状微生物絮体进行反硝化反应。投入商业运营的反硝化装置目前还很少。单独反硝化过程一般须投加外部碳源，如甲醇、乙酸或工业废水。

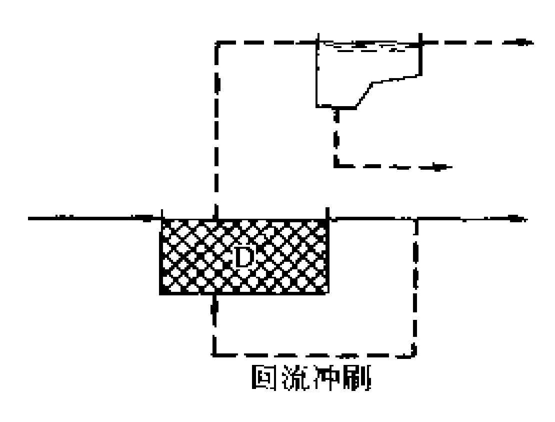


图 8.17 带反冲洗装置的生物滤池流程示意图

前反硝化过程预期会与硝化过程组合在一起，即在反硝化滤池后接硝化滤池，并回流硝化出水。由于硝化滤池进水有机物含量不能过高，反硝化滤池出水颗粒物含量应较小。对硝化出水进行回流，意味着可使用不带沉淀处理的反硝化滤池，即可使用带反冲洗装置的滤池或流态化生物滤池。对其他类型的反硝化过程而言，对硝化出水进行回流意味着沉淀池的体积会较大，即建设费用会增加。

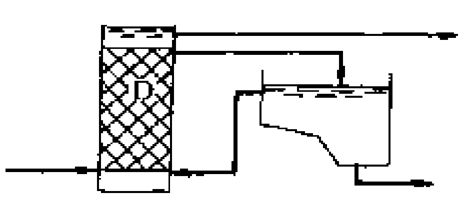


图 8.18 流态化生物滤池流程示意图

8.3 反硝化工艺设计

反硝化工艺设计中须考虑的因素有：C/N 比，曝气与搅拌，沉淀池中的氮气，利用废水碳源反硝化复氧，碱度及反硝化去除率等。

8.3.1 C/N 比

反硝化中硝态氮及有机物被同时去除，即反硝化过程要消耗一定量的有机物，因此过程的 C/N 比对反硝化过程很重要。

单独污泥反硝化中反硝化池进水 COD/N 或 BOD/N 的比值可用于估算氮的去除量。对于混合污泥反硝化过程而言，若为前反硝化（图 8.12），须计算反硝化池进水的 C/N 比；若为后反硝化，则须计算消化池进水的 C/N 比。

反硝化过程进水 C/N 比可用于估算该过程的可行性，并判断是否需向反硝化池投加外在碳源。利用图 8.4 中的符号，可得：

$$(COD/TN)_1 = C_{COD,1}/C_{TN,1}$$

$$(BOD/TN)_1 = C_{BOD,1}/C_{TN,1}$$

若所处理的废水组成与一般污水相差较大，或需考虑使用新的反硝化工艺流程，则须对反硝化过程中有机物消耗和氮去除量做较详尽的分析。

反硝化过程有机物消耗的作用有 3 个：将硝态氮（及亚硝态氮）转化为氮气；产生反硝化菌污泥；溶解氧氧化。

若已知上述 3 种作用中有机物的消耗量，则可计算该反硝化过程所需 C/N 比。脱氮完成后若有机物还有剩余，则仅可在反硝化菌有氧呼吸或产生污泥过程中略有消耗，大部分剩余有机物会残留在反硝化出水中，造成出水水质下降。

利用一定工艺的反硝化反应方程式以及该工艺下已实现的C/N比即能计算出该反硝化过程有机物去除量和氮的去除量。若有机物以 COD 计，则可用 COD/N 准确计算出上述有机物消耗 3 种作用对 C/N 比值的贡献。

单位体积废水反硝化过程总有机物的消耗量为：

$$\Delta COD = F_{\Delta NO_3\text{-}N} + F_{SP,COD} + F_{O_2}$$

式中　$F_{\Delta NO_3\text{-}N}$为还原硝态氮时消耗的有机物 COD，以 $kgNO_3^-\text{-}N$ 计；$F_{SP,COD}$中的 COD 为污泥产生所消耗的有机物 COD，以kgCOD 计（F_{SP}为污泥产量）；F_{O_2}为溶解氧氧化耗氧量，以kgCOD 计。

已知硝态氮转化为氮气的反应式为：

$$NO_3^- + 1.25\text{“COD”} \longrightarrow 0.5N_2 + CO_2$$

因而还原 1moleNO_3^--N 的 COD 消耗量为 1.25moleCOD，或还原 1kgNO_3^--N 的 COD 消耗量为 2.86kgCOD，故 $\Delta COD_{\Delta NO_3\text{-}N}$ =

$2.86\Delta NO_3^-$-N。同时可知，还原 1moleNO_3^--N 可产生 0.5molN_2，或还原每 40gNO_3^--N 可产生 14gN_2。

单位体积废水反硝化过程总氮去除量由硝态氮反硝化去除的氮及反硝化菌生长消耗的氮组成，即：

$$\Delta N = \Delta NO_3^- \text{-N} + F_{SP,COD} f_{B,N}$$

若使用 kgCOD/kgN 为单位，反硝化过程的 C/N 比可用下式计算：

$$C/N = (2.86\Delta NO_3^- \text{-N} + F_{SP,COD} + F_{O_2}) / (\Delta NO_3^- \text{-N} + F_{SP,COD} f_{B,N})$$

注意上式所定义的 C/N 比是反应中实际消耗的 COD 与 N 的比值，并不是进水中总 COD 和总 N，因而不是（COD/TN)$_1$。反硝化出水中 COD 和 N 的含量可根据进水相应数值与 C/N 比进行推算。

对于低负荷硝化、反硝化工艺，表观产率常数一般为 0.4kgCOD(B)/kgCOD(S)。若有机物用 $C_{18}H_{19}O_9N$ 表示，微生物用 $C_5H_7O_2N$ 表示，则反应方程式为：

$$C_{18}H_{19}O_9N + 8.4NO_3^- + 8H^+ + 0.4NH_4^+ \longrightarrow 1.4C_5H_7O_2N + 11CO_2 + 4.2N_2 + 9.4H_2O$$

已知 1mol$C_{18}H_{19}O_9N$ 的 COD 为 560g，上述反应去除单位NO_3^--N的 COD 消耗量为：560÷（8.4×14）＝4.8kgCOD/kgNO_3^--N。去除单位 NO_3^--N 与 NH_4^+-N 的 COD 消耗量为：560÷（8.4×14＋0.4×14）＝4.5kgCOD/kgTN。

这种情况下的 C/N 比为：

$$C/N = (4.5\Delta N + F_{O_2}) / \Delta N$$

在反应的 C/N 比数值中，一部分为溶解氧氧化有机物所至，即 F_{O_2}，对有机物而言是一种“浪费”，其数值与该过程的设计和操作有关。而硝态氮反硝化中消耗的有机物 COD 为微生物生长所

消耗的有机物 COD，与该反硝化工艺的化学计量关系有关，并与对出水含氮量的要求有关。为明确在 C/N 比值中 F_{O_2} 所占的比例，定义效率因子 $f_{C/N}$ 为：

$$f_{C/N} = (2.86\Delta NO_3^- \text{-N} + F_{SP,OCD}) / (2.86\Delta NO_3^- \text{-N} + F_{SP,COD} + F_{O_2})$$

若 $F_{O_2}=0$，则 $f_{C/N}=1$，此时 C/N 比值为最优值，但出现的可能性较小。实际 C/N 比值会稍高，可由下式计算：

$$(C/N)_{实际} = (C/N)_{最优} / f_{C/N}$$

在计算相应于 $(C/N)_{实际}$ 的原污水 C/N 比值时，可使用以下方程：

$$(COD/TN)_{实际,1} = (COD/TN)_{最优,1} \cdot \frac{1}{f_{C/N}} \cdot \frac{C_{COD,1}}{C_{COD,1} - C_{COD,3}} \cdot \frac{C_{TN,1} - C_{TN,3}}{C_{TN,3}}$$

或

$$(COD/TN)_{实际,1} = (COD/TN)_{最优,1} \cdot \frac{1}{f_{C/N}} \cdot \frac{E_{TN}}{E_{COD}}$$

相应的 BOD/N 的计算式为：

$$(BOD/TN)_{实际,1} = (BOD/TN)_{最优,1} \cdot \frac{1}{f_{C/N}} \cdot \frac{E_{TN}}{E_{BOD}} \tag{8.7}$$

式中　E 为处理效率。

有机物效率因子 $f_{C/N}$ 由工艺的设计和控制决定，对于单独反硝化工艺 $f_{C/N}$ 接近于 1，而对于硝化和反硝化混合工艺 $f_{C/N}$ 较低。

城市污水的 C/N 比值较高，若进行反硝化，只要实际效率因子较高，反硝化速率就会较高。表 8.3 列出了一些有机物的最优 C/N 比，表 8.4 列出了一些反硝化工艺设计用效率因子。若反硝化工艺的设计或操作不合理，则表中所列效率因子会偏低。

表 8.3 反硝化过程不同类型有机物的最优 C/N 比值

有机物种类	单 位	$(C/N)_{最优}$
废水有机物	kgBOD/kgN	3~3.5
	kgCOD/kgN	4~5
污泥有机物	kgBOD/kgN	1.5~2.5
	kgCOD/kgN	2.9~3.2
甲 醇	kgMeOH/kgN	2.3~2.7
	kgCOD/kgN	3.5~4.1
	molMeOH/molN	1.0~1.2
乙 酸	kgHAc/kgN	2.9~3.5
	kgCOD/kgN	3.1~3.7
	molHAc/molN	0.9~1.1

表 8.4 不同反硝化工艺设计用有机物效率因子 $f_{C/N}$

工 艺 类 型	图 号	$f_{C/N}$
活性污泥		
单独	8.9	0.9~1.0
后反硝化	8.10	0.2~0.5
后反硝化（投加碳源）	8.11	0.8~0.9
回流	8.12	0.4~0.6
交替式	8.13	0.4~0.6
单池交替式	8.15	0.3~0.6
同时式		0.3~0.5
生物膜		
淹没式滤池/有回流生物转盘		0.4~0.7
淹没式滤池/无回流生物转盘	8.16	0.9~1.0
无回流带反冲洗生物滤池	8.17	0.5~0.8
流态化生物滤池	8.18	0.4~0.7

若原污水 C/N 比过低，则反硝化过程或仅部分发生或速率较低，使废水中硝态氮的处理效率下降。低 C/N 比会增加反硝化过程中间产物如一氧化二氮的量。

例 8.4 若带回流反硝化过程利用污水有机物为碳源，试求过程所需 C/N 比及 $(BOD/N)_{实际,1}$。已知该工艺总氮处理效率为 80%，BOD 的处理效率为 95%。

解：由表 8.3 可知 $(C/N)_{最优}\approx3.2$kgBOD/kgTN，由表 8.4 可知 $f_{C/N}=0.4\sim0.6$。根据式 (8.7)，用 $(C/N)_{最优}$代替 $(BOD/TN)_{最优}$，可得计算式：

$$(BOD/TN)_{实际,1}=(C/N)_{最优,1}\cdot\frac{1}{f_{C/N}}\cdot\frac{E_{TN}}{E_{BOD}}$$

将 $f_{C/N}$ 的最高值及最低值分别代入上式，可得 (BOD/TN) 区域为：

$$(BOD/TN)_{高f_{C/N}}\sim(BOD/TN)_{低f_{C/N}}$$
$$=(3.2\div0.6)\times(0.8\div0.95)\sim(3.2\div0.4)\times(0.8\div0.95)$$
$$=4.5\sim6.7(kgBOD/kgTN)$$

上述计算所得 (BOD/TN) 区域的高端已超出城市污水的水质范围，可参阅表 2.7 及表 2.8。因此，由本例题可知，在反硝化过程中须注意有机物的消耗量，勿造成“浪费”。

8.3.2 搅拌

对反硝化活性污泥过程而言，需施加一定强度的搅拌，以维持污泥处于悬浮态，同时维持废水与污泥间有足够多的接触。但搅拌时须防止空气或氧向水中的输入，因水中氧的存在会降低反硝化速率，或降低有机物效率因子 $f_{C/N}$，导致反硝化反应的抑制。

反硝化反应抑制的原因是一些反硝化菌利用氧而不是硝态氮进行代谢。反硝化菌代谢 32g 氧（1mol O_2）相当于去除 4 电子当量(因为氧的氧化态由 0 还原到 −2)，即 8g 氧相当于 1 电子当量。相应地，代谢 14g 硝态氮相当于 5 电子当量（氮的氧化态由 +5 还原到 0)，即 2.8gNO_3^--N 相当于 1 电子当量。比较二者可知：

$$2.8gNO_3^--N/eqv\div8gO_2/eqv=0.35gNO_3^--N/gO_2$$

即 1g 溶解氧可代替 0.35gNO_3 -N。若在反硝化回流工艺中向反硝化池加入曝气过的废水，也会产生氧对反硝化的抑制作用。

例 8.5 某反硝化池用桨叶搅拌中，8℃时 K_La 为 $3d^{-1}$。池内氧含量为 $0g/m^3$，污泥浓度为 $4kgVSS/m^3$。试计算 8℃时反硝化速率下降了多少？

解：根据曝气理论，反硝化池大气复氧通量计算式为：

$$(A/V)N = K_L a(C_m - C)$$

8℃时水中溶解氧饱和浓度 $C_m = 11.8g/m^3$，因而：

$$K_L a(C_m - C) = 3d^{-1} \times (11.8 - 0)gO_2/m^3 = 35.4gO_2/(m^3 \cdot d)$$

若这些溶解氧被硝态氮代替，则经反硝化脱除的硝态氮为：

$$35.4gO_2/(m^3 \cdot d) \times 0.35gNO_3^- \text{-}N/gO_2 = 12.4gNO_3^- \text{-}N/(m^3 \cdot d)$$

若假定反硝化池内无溶解氧，根据图 4.11，其速率 $r_{X,S}$约为 $12gNO_3$ -N/(kgVSS·d)，故体积反硝化速率

$$r_{V,S} = r_{X,S}X = 12 \times 4 = 48gNO_3 \text{-}N/(m^3 \cdot d)$$

因而，当前的反硝化速率是

$$r_{V,S}(\text{当前}) = r_{V,S} - 12 = 48 - 12 = 36gNO_3^- \text{-}N/(m^3 \cdot d)$$

因此，反硝化速率下降率为 12÷48＝25％。温度较高时，反硝化速率下降较少。

8.3.3 沉淀池和生物滤池中的氮气

若反硝化作用在沉淀池中发生，由于产生氮气，会导致污泥上浮。但氮气气泡使污泥上浮的时间难以预测，因氮气有可能在水中处于过饱和状态，在一定温度和压力下才会变成气泡从水中逸出。

沉淀池底部压力较高，因而氮气饱和浓度上升，抑制了过饱和趋势。

沉淀池污泥中的氧会阻碍反硝化过程，见例 8.5。

在 101.3kPa（1 大气压）下氮气在水中的饱和浓度约为 $20gN_2/m^3$，增加 2m 水头会使饱和浓度增加到约 $24gN_2/m^3$。因此若沉淀池中发生小于 $4gNO_3^-$-N/m^3 的反硝化过程，在沉淀池中出现的氮气仍溶解在水中，还不会发生气泡问题。

对正常运行的反硝化和沉淀而言，沉淀池进水中硝态氮含量不会引出问题。但若沉淀池中污泥停留时间长，其中反硝化过程仅部分发生或完全不进行，此时会出现污泥上浮。经验表明，若温度高于 20℃，沉淀池进水含 5～$10gNO_3^-$-N/m^3，则有可能出现污泥上浮。

对生物滤池而言，氮气泡会使生物膜和反应器水相出现一些

问题。

图 8.19 为淹没式生物滤池示意图，右侧为滤池内硝态氮含量随水深的变化状况（$3\sim30gNO_3^--N/m^3$）。出水中的溶解氮含量与大气中的氮相平衡，处于饱和态。若氮气在水中溶解气体总量中占 80%，则水中溶解氮饱和浓度约 $20gN_2/m^3$；若水中气体为纯氮气，即水中溶解气体的 100% 均为氮气，则此时溶解氮饱和浓度为 $25gN_2/m^3$。由图可知，水中硝态氮浓度随滤池深度而下降，溶解氮浓度随水深而上升。在滤池水深 0.5m 处以下水中溶解氮为过饱和，会有氮气泡出现。若滤池介质为细颗粒物，则氮气泡会阻碍水在滤池中的流动，须进行频繁反冲洗以去除气泡。

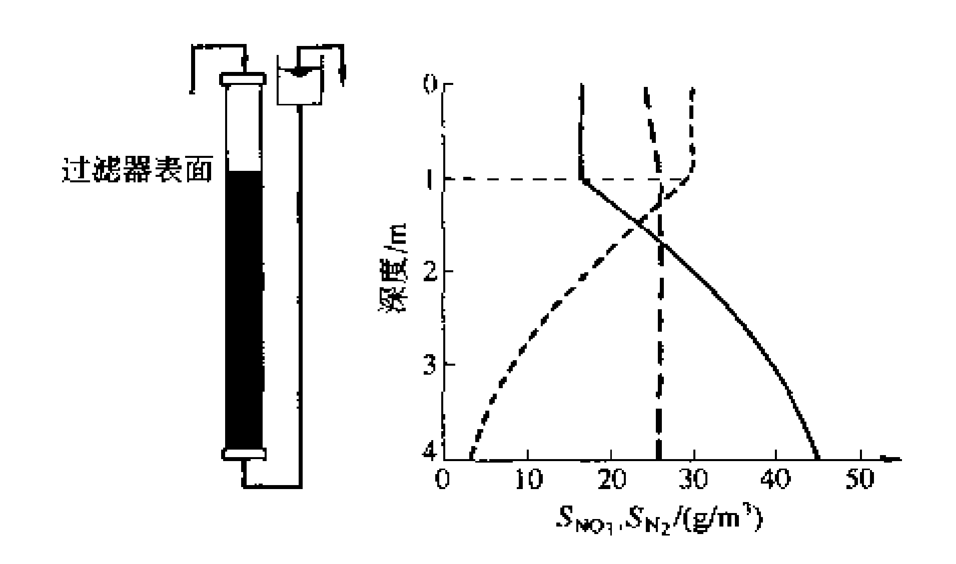


图 8.19 淹没式生物滤池反硝化组分浓度变化示意图

——液相氮浓度；----液相硝态氮浓度；— —过滤器氮饱和浓度

图 8.20 为反硝化生物滤池中组分浓度随生物膜厚度的变化情况。可以看出生物膜内部也存在溶解氮的过饱和状况，会使滤池介质与生物膜的界面出现气泡，造成生物膜从介质表面的剥离。

对于生物膜反硝化，溶解氮在膜中扩散方程为：

$$\frac{d^2 S_{N_2}}{dx^2} = -\frac{k_{0Vf,N_2}}{D_{N_2}}$$

式中　k_{0Vf,N_2}是单位体积生物膜的反硝化速率，以 N_2 生成量表示；D_{N_2}为氮气在生物膜中的扩散系数。求解上述方程，可得计算生物膜缺氧区后方（即底部）的氮气含量的方程：

$$S_{N_2,L} = S_{N_2,X=0} + (D_{NO_3}/D_{N_2})S_{NO_3,X=0}$$

式中　$S_{N_2,X=0}$为生物膜表面溶解氮浓度；$S_{N_2,L}$为生物膜底部溶解氮浓度；$S_{NO_3,X=0}$为生物膜表面外侧水相内硝态氮浓度；D_{NO_3}，D_{N_2}分别为硝态氮与溶解氮在生物膜内的扩散系数。

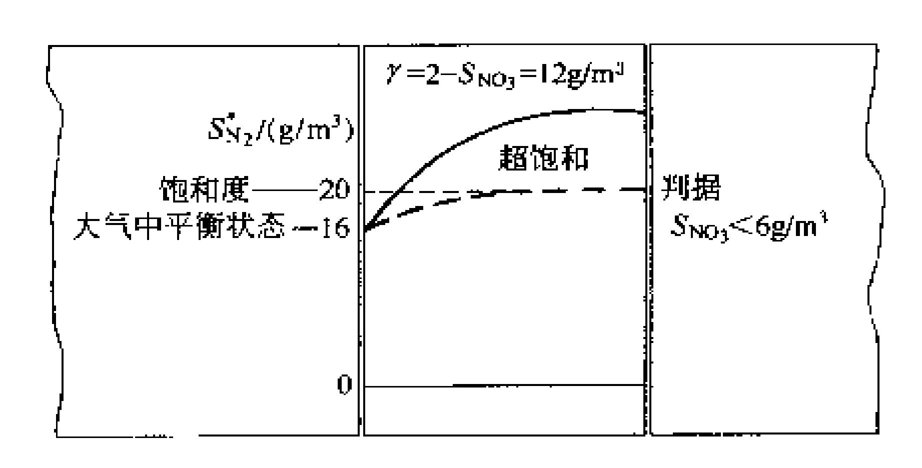


图 8.20　生物滤池反硝化过程组分浓度随生物膜厚度的变化

例 8.6　试求生物膜中出现溶解氮过饱和并产生气泡的进水硝态氮浓度，已知 $D_{NO_3}=0.7\times10^{-4}m^2/d$，$D_{N_2}=1.1\times10^{-4}m^2/d$。

解：生物膜表面的溶解氮浓度一般为$16gN_2/m^3$(15℃与大气氮相平衡浓度)，生物膜内部的溶解氮浓度可高达 $20gN_2/m^3$ 仍无氮气气泡产生。因此，$S_{N_2,X=0}=16gN_2/m^3$，$S_{N_2,L}=20gN_2/m^3$，而

$$S_{NO_3,max} = S_{NO_3,X=0} = (20-16)\times1.1\times10^{-4}\div0.7\times10^{-4}$$
$$=6gNO_3^- \text{-}N/m^3$$

若生物膜外侧废水硝态氮浓度高于 $6g/m^3$，则膜内溶解氮会过饱和，膜内会出现氮气气泡。

8.3.4　氧耗

在含有机物及铵氮废水的处理中，有机物氧化要耗氧，铵氮硝

化也要耗氧。硝化产生的硝态氮可代替溶解氧氧化有机物，但铵氮硝化所消耗的氧要远大于硝态氮氧化有机物所代替的氧量。

对于完整的废水脱氮过程，即硝化与反硝化过程的组合，可写出以下反应式：

硝化

$$NH_4^+ \longrightarrow NO_3^-$$

反硝化

$$NO_3^- \longrightarrow 0.5N_2$$

总反应式

$$NH_4^+ \longrightarrow 0.5N_2$$

脱氮过程氧耗为：

$$NH_4^+ + 0.75O_2 + OH^- \longrightarrow 0.5N_2 + 2.5H_2O$$

用硝态氮氧化有机物所代替的氧量为：1mol NO_3^--N 相当于 1.25mol O_2，或 1g NO_3^--N 相当于 2.86gO_2。表 8.5 列出了废水硝化、反硝化和混合硝化反硝化过程的耗氧状况。

表 8.5　废水硝化、反硝化和混合硝化反硝化过程氧耗与碱耗状况

过　程	氧　耗			碱　耗	
	/($molO_2$/molN)	/(gO_2/gN)	/(gO_2/gN)①	/(碱当量/molN)	/(碱当量/molN)①
硝化	2.0	4.57	4.3	2.0	1.9
反硝化	-1.25	-2.86	-2.4	1.0	-0.8
硝化+反硝化	0.75	1.71	1.9	1.0	1.1

① 实际值，包括新产生污泥中的氮。

8.3.5　碱度

废水反硝化会增加水的碱度（见式 4.21），数据可见表 8.5。废水的硝化作用则会消耗碱，若消耗的碱度大于水中原有的碱度，还会引起水的 pH 值下降。将硝化与反硝化进行组合，可以部分补偿碱度消耗，硝化/反硝化组合过程的碱度消耗较原硝化过程可降低约 50%。

对生物膜而言，膜中的 pH 值状况与水相中不同。反硝化产生

的碱度会使生物膜中的pH值上升，如图8.21所示，pH值因废水有机物成分不同而有所差别，如甲醇为9.7，乙酸为9.9，甲烷为10.5。生物膜pH值上升会导致膜中产生沉淀物，在滤池介质上累

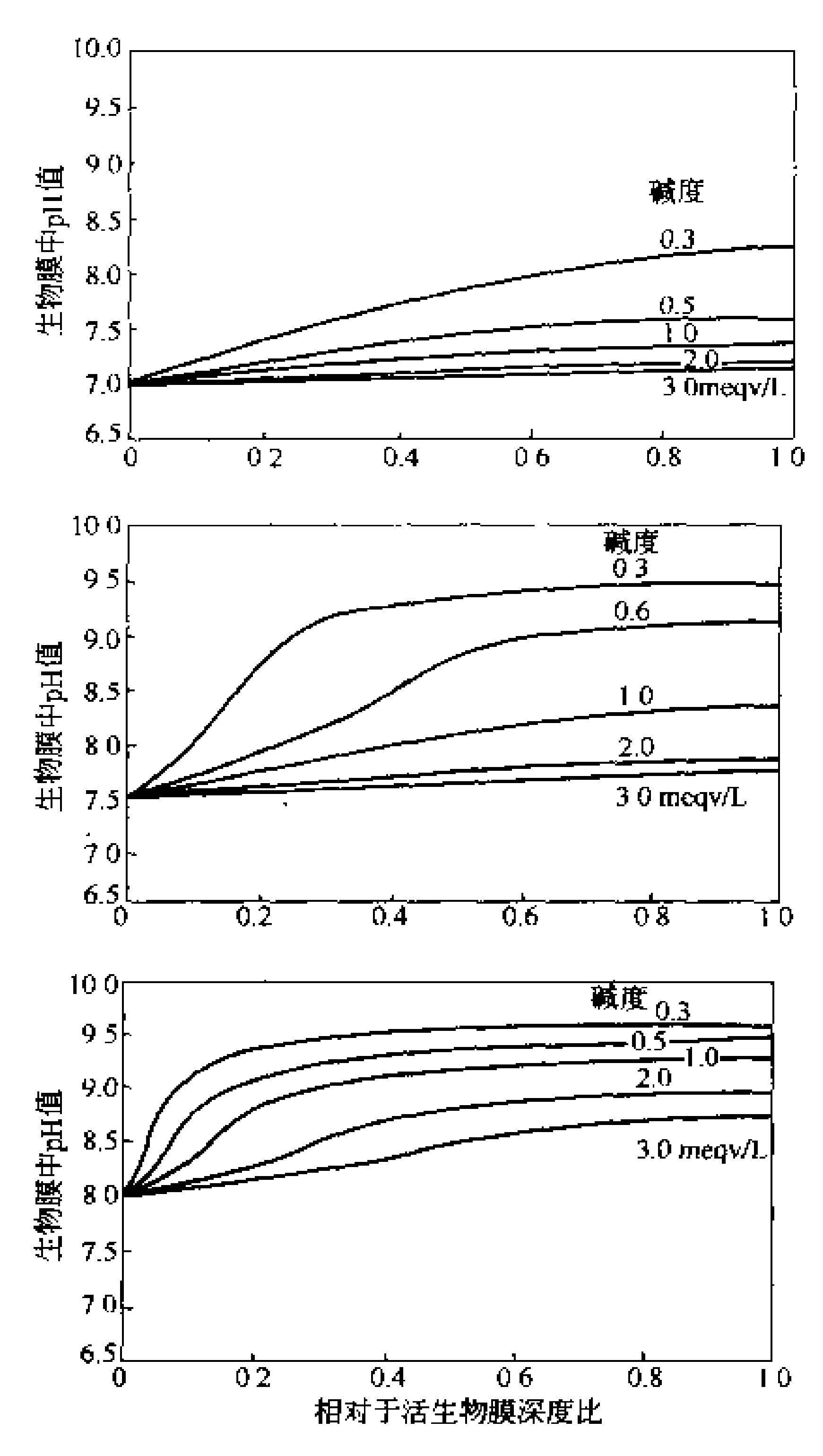


图8.21　水相不同pH值与碱度下反硝化生物膜中pH值的计算值

积大量无机物，导致滤池阻塞，或增加生物转盘盘片的总重，导致转盘机械性损伤。

8.3.6 反硝化活性污泥工艺设计

基本设计参数为污泥比反硝化速率 $r_{X,S}$，数值可见图 4.11。若反硝化菌浓度为 X_2，则硝态氮去除速率为：

$$r_{V,S} = r_{X,S}X_2 \tag{8.8}$$

式中 $r_{X,S}$为该反硝化工艺能维持运行的最低温度时单位质量污泥的反硝化速率。

利用反硝化过程质量平衡方程，并使用图 8.1（a）的符号，可计算硝态氮去除量 M_N：

$$M_N = Q_1C_1 - Q_3C_3 - Q_5C_5 \tag{8.9}$$

式中 Q_1C_1 为单位时间流入系统的硝态氮质量；C_3 为反硝化出水硝态氮浓度；Q_5C_5 为剩余污泥中硝态氮质量。

若已知 M_N，则可检查 C/N 比是否足够大，或是否因 C/N 比过低而需降低反硝化过程速率，或是否需向水中投加碳源。然后，可计算反硝化池的体积 V_2。因稳态时反硝化池内硝态氮的累积量为 0，即 $0 = M_N - V_2r_{V,S}$，因而有：

$$V_2 = M_N/r_{V,S} \tag{8.10}$$

例 8.7 若使用活性污泥过程进行反硝化，已知 $C_1 = 50gTN/m^3$，$C_3 = 7gTN/m^3$，$Q_1 = 5000m^3/d$，试求反硝化池体积。

解： 因 $Q_1 = 5000m^3/d$，故可假定 $Q_3 = 5000m^3/d$。新生污泥中的氮 $f_{X,N}$ 一般为 0.05kgN/kgSS，新生污泥产量一般为 700kgSS/d。因而 $Q_5C_5 = 700 \times 0.05 = 35kgN/m^3$。故：

$$\begin{aligned} M_N &= 5000 \times (50 \times 10^{-3}) - 5000 \times (7 \times 10^{-3}) - 35 \\ &= 180kgN/d \end{aligned}$$

反硝化池最低温度假定为 8℃，由图 4.11 可知该温度下污水单位质量污泥的反硝化速率 $r_{X,S}$约为0.5gN/(kgVSS·h)。若反硝化池中污泥浓度为 4kgVSS/m³，则由式（8.8）可得：

$$r_{V,S} = 0.5 \times 4 = 2gN/(m^3 \cdot h) = 0.048kgN/(m^3 \cdot d)$$

因此，由式（8.10）可得：

$$V_2 = 180 \div 0.048 = 3750\ (m^3)$$

8.3.7 模型分析

混合硝化/反硝化工艺一般含若干反应池，常带回流设施，有的则为交替式（如 SBR），其工艺设计计算较复杂，可先建立过程模型，然后用计算机对模型进行分析。

目前的计算机模型还不能直接用于上述工艺的设计，但可用于过程的动态分析，如计算水质、水量日变化的影响，雨量、温差对过程的影响，或过程的抑制等。根据计算机分析，可以对该工艺的设施或工艺条件进行调整。

计算机模型分析也适用于对现有过程工艺的优化。对于过程内的溶解氧浓度、回流比、停留时间或其他因素可利用计算机模型进行分析及优化。为使过程模型能直接用于过程控制，须对现有计算机模型做进一步改进与开发。

图 8.22 为交替式脱氮工艺中实测数据与模型计算结果的比较。为使计算值与实测值相一致，须对模型进行分析校正，详见例 8.8。

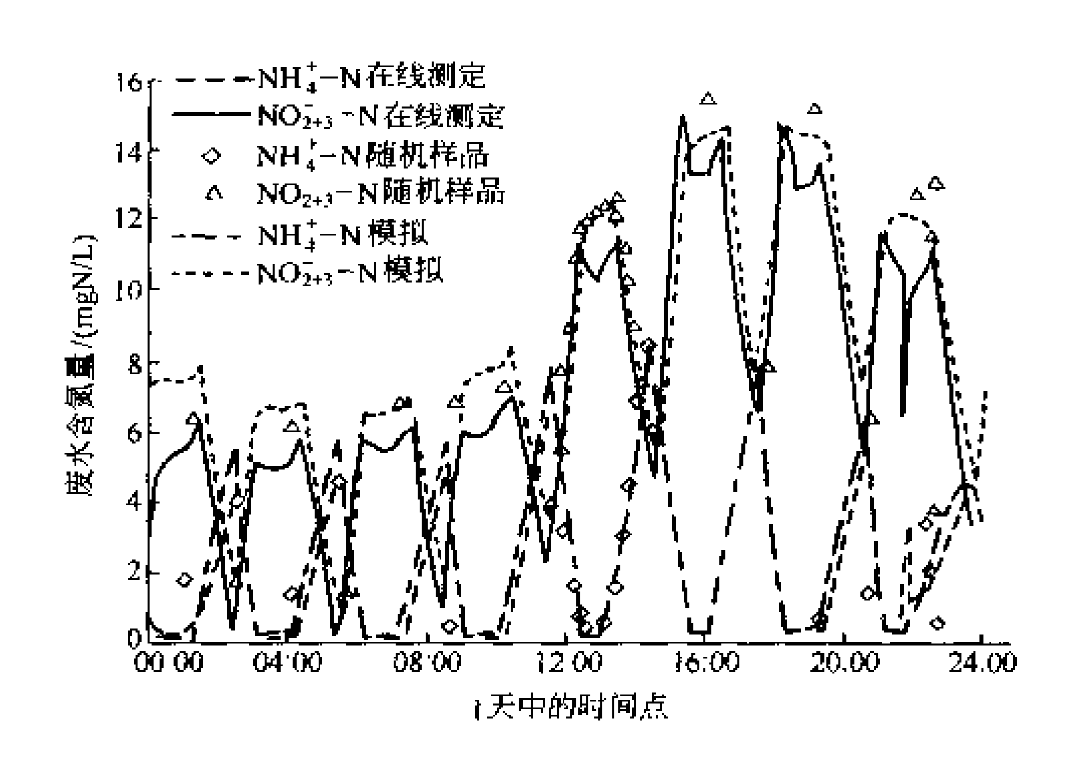


图 8.22 交替式脱氮工艺实测数据与模型计算结果比较

例 8.8 试用计算机模型对废水交替式反硝化过程进行模型分析。

解：模型构建由 3 步组成：废水表征、活性污泥表征和模型参数实验测定。

废水先用聚合氯化铝预沉淀。将预沉淀污泥进行水解，并将可溶水解产物投加到反硝化反应器中以提高反硝化速率和反硝化总量，工艺流程如图 8.23 所示。

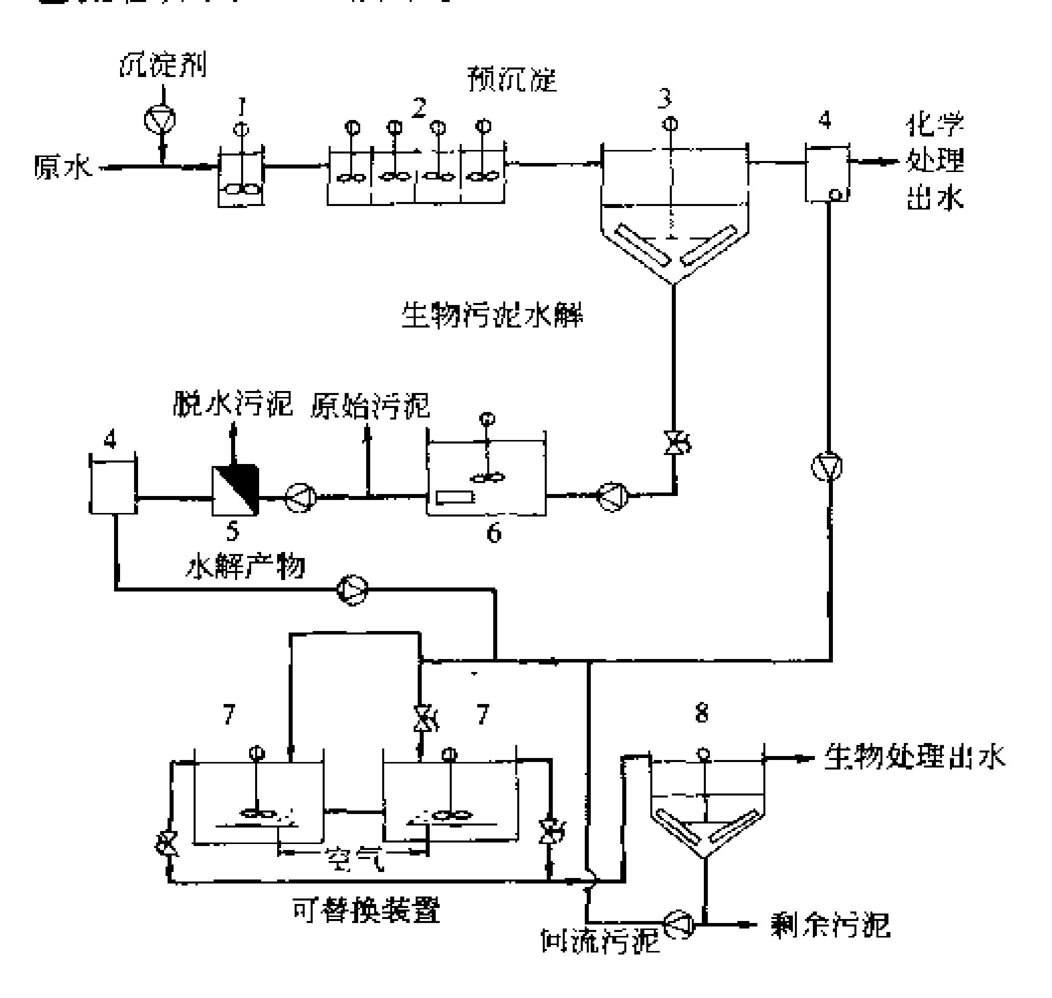


图 8.23 废水反硝化工艺流程示意图

1—混合池；2—絮凝池；3—初次沉降池；4—缓冲池；5—离心机；
6—厌氧反应器；7—缺氧/好氧反应器；8—二沉池

（1）废水表征　对交替式反应器进水水质、水量的日变化进行测量，参数包括 COD、K 氏氮、铵氮、SS、VSS 等。图 8.24 为进水总 COD 和溶解 COD 的日变化测试结果。

由于进行预沉淀，总 COD 可降低约 65%，故图 8.24 中出现

COD 低谷。这也是悬浮态 COD 数值较低的原因。

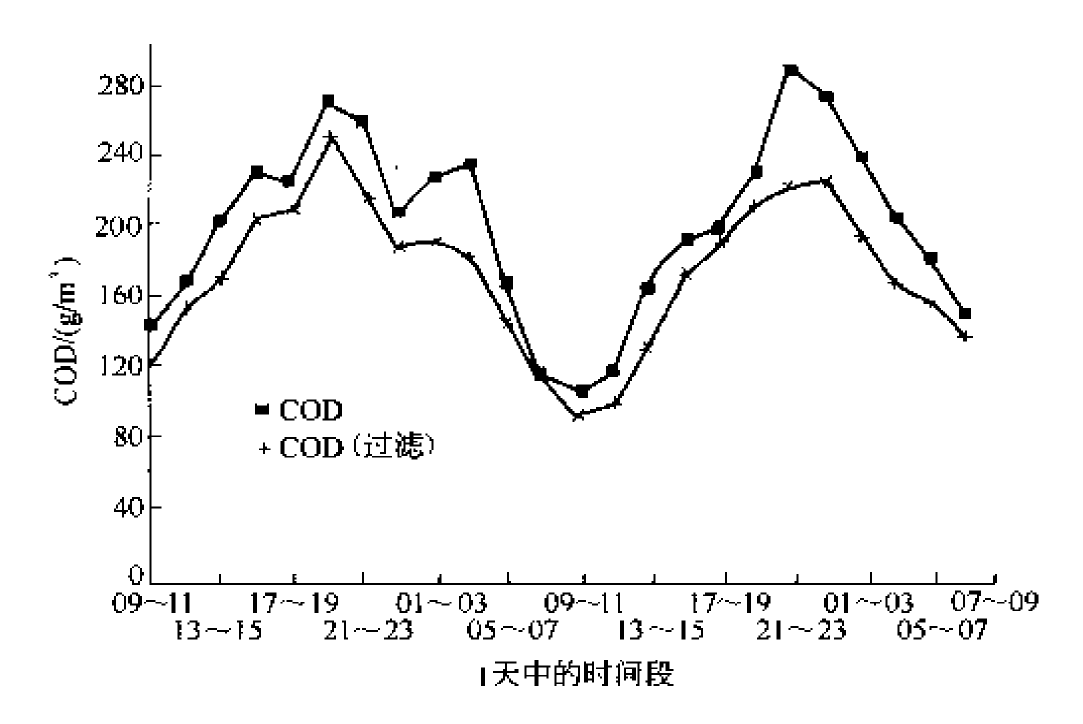


图 8.24 废水总 COD 和溶解 COD 的日变化测试结果

进水中 COD 的组成可根据氧利用速率(OUR)的测定结果进行分析。可溶 COD 包含惰性物 S_I、极易降解基质 S_{HAc}及易降解基质 S_S。根据过程出水水质数据,进水中可溶惰性 COD 约占进水可溶 COD 的 10%,S_{HAc}及 S_S 须由氧利用速率(OUR)实验或微生物呼吸实验测定。

在分析反应器内悬浮物的组成时,可使用表观产率常数。该产率常数的模型计算可通过改变颗粒物中的惰性组分含量 X_I 来调节。此时惰性颗粒 COD 可占进水中颗粒 COD 的 25%。进水中其余的颗粒 COD 包括颗粒缓慢降解 COD 和异养菌及自养菌 COD,即 X_S、$X_{B,H}$和 $X_{B,A}$。

进水 COD 在不同组分中的分布在 1 天中会有不同,表 8.6 列出了交替式过程进水 COD 在各组分的分布与采样时间的关系。

(2) 污泥表征　根据利用速率实验(OUR)及硝态氮和铵氮的氧化实验,控制污泥组成为:

$$X_{B,H}=0.80\text{kg/m}^3$$

$$X_{B,A}=0.20\text{kg/m}^3$$

$X_I = 2.80 kg/m^3$

$\eta_g = 0.5$

表 8.6　交替式过程进水 COD 在各组分的分布与采样时间的关系

日　期	时间段	S_{HAc}	S_S (可溶 COD)/%	S_I	$X_S + X_{B,H} + X_{B,A}$ (颗粒 COD)/%	X_I
12 月 18 日	09～17	20	70	10	75	25
12 月 18 日	17～01	30	60	10	75	25
12 月 19 日	01～09	20	70	10	75	25
12 月 19 日	09～17	10	80	10	75	25
12 月 19 日	17～01	30	60	10	75	25
12 月 20 日	01～09	20	70	10	75	25

(3) 参数测定　硝化菌与反硝化菌的 Monod 方程饱和常数可通过间歇式实验测定，数值为：

$K_{S,O_2,A} = 0.5 g/m^3$

$K_{S,O_2(NO_3)} = 0.023 g/m^3$

以下 4 个用于计算的动力学参数与模型常用值有所不同（括号中为常用值）：

$b_H = 1.5 d^{-1}$　　　　$(0.62 d^{-1})$

$K_{S,COD} = 2 gCOD/m^3$　　$(2.5 gCOD/m^3)$

$K_{S,O_2,H} = 0.5 gCOD/m^3$　$(0.2 gCOD/m^3)$

$K_{S,O_2,A} = 0.5 gCOD/m^3$　$(0.4 gCOD/m^3)$

采用上述不同的动力学参数有其原因。

异养菌衰减常数 b_H 取值较高，因进水不是原始污水，而是经预沉淀的颗粒物含量较低的污水，使得污泥的组成也不同，因而 b_H 不能用原始污水下的模型常用值。同时，该较高 b_H 值也考虑了一些其他影响因素。

须注意衰减常数与最大比生长速率常数之间的关系。在进行计算机模型计算时，衰减常数增加或最大比生长速率下降会产生相同的计算结果。

基质的饱和常数低于模型常用值，原因是实验中的基质极易降

解。基质越易降解，其饱和常数越小。

反硝化过程中氧的饱和常数取 $0.5g/m^3$，高于模型常用值。实验室结果与工艺过程测量值之间存在差异，原因是实验流程中存在絮体。絮片越小，氧的饱和常数越小，可参阅6.1节生物膜动力学部分。

利用上述方法即可对过程进行计算机模拟或仿真，获得图8.22所示曲线。计算机模拟的主要工作是对废水进水的表征。工艺参数一旦确定，一般无须改变，原因是尽管废水的浓度会有周、月的变化，但其组成基本不变。若过程工艺流程或操作改变（如絮体大小或污泥组成的变化），则工艺常数有可能改变。

8.3.8 反硝化生物滤池工艺设计

反硝化生物滤池的设计原理与硝化滤池类似（7.3.3小节），即先计算反硝化过程所必需的生物膜介质表面积 A_{2*}，然后通过过程内硝态氮稳态质量平衡计算工艺参数。

根据通过滤池的废水有机物和硝态氮浓度，由式（8.4a）、式（8.4b）可以确定硝态氮在生物膜内反应速率的可知因素。生物滤池可以看成理想混合，但一般可看成是推流式。

硝态氮反应速率常数可用式（6.6）计算，反应速率则可用式（8.5a）、式（8.5b）、式（8.5c）或式（8.5d）计算。由式（8.3）可算得介质表面积 A_{2*}。

例8.9 试设计流量为 $1800m^3/d$ 的城市污水反硝化推流式生物滤池。废水已经活性污泥硝化工艺处理。生物膜反硝化以乙酸（HAc）作碳源。滤池进水硝态氮浓度为 $S_{NO_3,1}=23gNO_3^--N/m^3$，要求出水 $S_{NO_3,3}$ 为 $3gNO_3^--N/m^3$。

解：（1）乙酸量选择　乙酸化学计量系数为 $5.5gCOD/gNO_3^--N$。为安全计，取乙酸计量系数为 $6.5gCOD/gNO_3^--N$，则有：

$$S_{COD,1,min}=(S_{NO_3,1}-S_{NO_3,3})v_{COD,NO_3}$$
$$=(23-3)\times6.5=130(gCOD/m^3)$$

相应于

$$S_{COD,1,min}v_{COD,HAc}=130\times0.937=122\ (gHAc/m^3)$$

(2) 控制因素确定　由式 (8.4b)，可以计算硝态氮在滤池进水及出水中是否为控制因素。

在生物滤池进水端，由表 6.1 可知，$D_{NO_3}/D_{COD}=1.6$，因而

$$S_{COD,1}/S_{NO_3,1}=130\div23=5.6(gCOD/gNO_3^--N)$$

而

$$(D_{NO_3}/D_{COD})v_{COD,NO_3}=1.6\times5.5=8.8(gCOD/gNO_3^--N)$$

因 5.6<8.8，即 $S_{COD,1}/S_{NO_3,1}<(D_{NO_3}/D_{COD})v_{COD,NO_3}$，故滤池进水端硝态氮不是生物膜内硝态氮去除速率的控制因素，而乙酸为控制因素。

在生物滤池中乙酸和硝态氮浓度自上而下逐渐降低。取 v_{COD,NO_3} 为 5.5gCOD/gNO$_3^-$-N。稳态时

$$S_{COD,1}-(S_{NO_3,3}-S_{NO_3,1})v_{COD,NO_3}=S_{COD,3}$$

可得滤池出水 COD 为，

$$S_{COD,3}=130-(23-3)\times5.5=20(gCOD/m^3)$$

在滤池出水端

$$S_{COD,3}/S_{NO_3,3}=20\div3=6.7(gCOD/gNO_3^--N)$$

而

$$(D_{NO_3}/D_{COD})v_{COD,NO_3}=8.8(gCOD/gNO_3^--N)$$

因 6.7<8.8，即 $S_{COD,3}/S_{NO_3,3}<(D_{NO_3}/D_{COD})v_{COD,NO_3}$，故滤池出水端硝态氮不是控制因素，而乙酸为硝态氮在生物膜中反应速率的控制因素。

(3) 确定反应级数　利用式 (6.6) 可确定生物膜 β 值。

在滤池进水端，生物膜有机物 COD 零级反应速率常数 $k_{0Vf,COD}=260kgCOD/(m^3\cdot d)$。令生物膜穿透厚度 $L=2mm$，有机物扩散系数 D_{COD} 为 $0.5\times10^{-4}m^2/d$，则：

$$\beta=\left(\frac{2D_{COD}S_{COD,1}}{k_{0Vf,COD}L^2}\right)=\left[\frac{2\times0.5\times10^{-4}\times130}{260\times10^3\times(2\times10^{-3})^2}\right]^{0.5}=0.013<1$$

因此，生物膜为部分穿透，膜内乙酸去除为零级反应，膜外侧水相中乙酸去除变为半级反应。

同理可得滤池出水端 $\beta=0.002<1$，因此膜外侧水相中乙酸去除也为半级反应。

（4）计算生物膜面积　因整个滤池生物膜外侧水相内乙酸的去除速率均为半级反应，可得乙酸去除过程稳态质量平衡方程：

$$QS + r_A \omega A \mathrm{d}y = Q\left(S + \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}y} \cdot \mathrm{d}y\right)$$

$$r_{A,COD} = k_{0.5A,COD} S_{COD}^{0.5}$$

根据式（6.12）及式（6.13），可得：

$$S_{COD,3}^{0.5} = S_{COD,1}^{0.5} - 0.5 k_{0.5A,COD} \frac{A_{2*}}{Q_1}$$

因

$$k_{0.5A,COD} = (2D_{COD,2} k_{0Vf,COD})^{0.5}$$

故

$$A_{2*} = \frac{(S_{COD,3}^{0.5} - S_{COD,1}^{0.5}) Q_1}{0.5(D_{COD,2} k_{0Vf,COD})^{0.5}}$$

$$= \frac{(130^{0.5} - 20^{0.5}) \times 1800}{0.5 \times (2 \times 0.5 \times 10^{-4} \times 260 \times 10^3)^{0.5}}$$

$$= 4900(\mathrm{m}^2)$$

（5）计算滤池体积　若滤池生物膜比表面积 ω 为 $100\mathrm{m}^2/\mathrm{m}^3$，则滤池体积：

$$V_2 = A_{2*}/\omega = 4900 \div 100 = 49(\mathrm{m}^3)$$

即空滤池水力停留时间约为 40 分钟。注意本计算结果须经试验做进一步验证。

8.4　微生物氧化还原区

在废水生物处理中微生物是以生物膜或生物絮体形式存在，污染物的去除速率一般受扩散过程控制。在生物滤池中污染物去除速率明显为扩散控制，在活性污泥过程扩散对污染物去除速率也有一

定作用。若对扩散的控制作用缺乏了解，则难以充分解释生物滤池或活性污泥过程中的现象。生物膜或生物絮体中的扩散不仅会控制反应速率，还会导致生物膜或絮体内出现氧化还原区共存，如生物膜底层可同时进行有机物的氧化及硝态氮的还原（反硝化）。

图 8.25 为生物膜中氧化还原区共存示意图。每层均标示物质是去除还是产生，在物质去除区曲率为负，在物质产生区曲率为正。

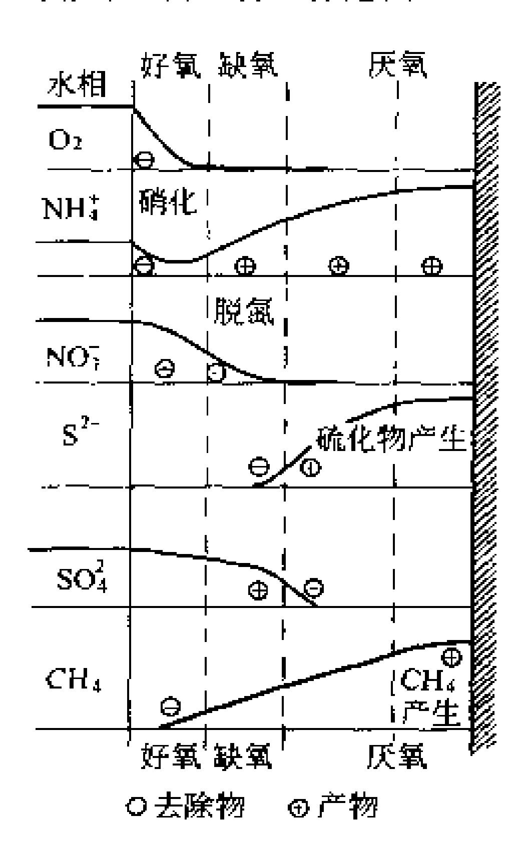


图 8.25　生物膜内氧化还原区共存示意图

生物膜的表层与含溶解氧的水相接触，由于溶解氧向生物膜的扩散，该层为好氧层，生物膜对有机物的去除与溶解氧在膜内的穿透深度有关。在生物膜好氧层，废水中可好氧降解的物质如可扩散的有机物及铵氮被溶解氧氧化。同时，生物膜内层有机物厌氧转化而成的还原性物质也会扩散到膜的外层发生氧化作用，可参见图 8.25 中氨在生物膜内的浓度分布。

若水中存在硝态氮，或硝态氮由生物膜好氧层经硝化反应产生，则硝态氮会扩散进入缺氧层进行反硝化。反硝化过程要求有还原性物质存在，一般为废水中的有机物，使有机物同时被去除。但反硝化过程也可在膜内还原性区域发生，此时会影响有机物在膜内的去除率。

生物膜内部还原区电势 $p(\varepsilon)^0$ 低于 5.8，存在厌氧过程，如铁还原为亚铁（可溶，可扩散）、有机物还原为脂肪酸（中间产物和脂肪酸可扩散）、硫酸盐还原为硫化物等。

有机物在生物膜厌氧层的降解会产生铵氮，可扩散入膜的好氧层。

生物膜中硫酸盐可被还原，有机物厌氧降解产生的硫化物可被

氧化，也可产生金属（如铁）硫化物沉淀，或扩散到膜的好氧层。

有机物在生物膜内厌氧还原的最终产物为甲烷和二氧化碳。甲烷可以在膜内扩散，进入好氧层，并在好氧层氧化。由于甲烷在水中的溶解度较低，在生物膜内会发生积累，形成气泡，导致生物膜从生物膜介质上脱落。

生物膜内的反应会产生某种酸或碱，在一定程度上影响膜内pH值，进而影响膜或絮体内的氧化还原条件。因此，生物膜内物质的扩散状况、氧化还原条件、pH值、各氧化层或还原层内物质的浓度变化速率等是相互关联的。同时，生物膜的生长历史及膜所处的水力条件对于生物膜的脱落和生长也很重要。

目前对生物滤池内生物膜的物理、化学状况与其在废水处理中效率的关系还缺乏深入了解。对滴滤池、淹没式滤池和无硝化过程的生物转盘而言，在通常负荷下膜内厌氧条件在污染物净去除中所起的作用尚不清楚。若负荷较低，可以发生硝化作用，则在生物膜内会出现好氧层、缺氧层和厌氧层，出现反硝化过程。但厌氧层的重要性目前仍不很清楚。

由于生物膜内部的复杂性，仅依靠对水相内的反应速率的研究难以了解膜内的实际过程。目前已开发出可在生物膜内部进行测量的微传感器，可测项目有pH值、S^{2} 、O_2、NO_2 、NO_3^- 及葡萄糖等。同时，可利用数学模型对生物膜内的组分与过程进行计算机数字仿真，以了解其中的动态性质。

9 废水除磷

磷是植物生长的营养元素。但若水体中磷含量过高，则会引起水体如河流、湖泊、海洋中水生植物的过度生长，即水体的富营养化。含磷废水的排放目前是受纳水体富营养化的主要原因之一，废水除磷已成为环境保护所关注的问题。

生物法可部分或全部脱除废水中的磷。生物法也可与化学沉淀法相结合来除磷。若生物除磷产生的污泥中金属或有机毒物不超标，则该污泥可用作农业肥料。目前生物除磷主要使用活性污泥法，生物膜法除磷尚未得到工业规模应用。

9.1 生物除磷

9.1.1 质量平衡

图 9.1 为活性污泥去除磷工艺流程图。稳态时该流程存在两种平衡：

（1）易降解有机物在反应器 V_2 中的质量平衡（用于计算易降解有机物的消耗量，同时得知相应的磷的可能去除量）；

（2）磷在全流程中的平衡（用于计算当前磷的去除量）。

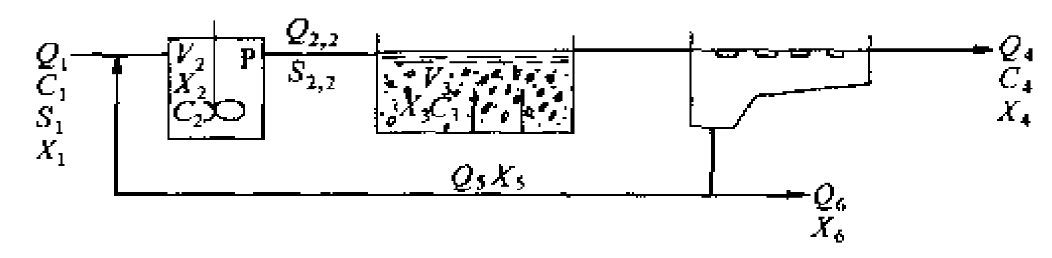


图 9.1 活性污泥法除磷工艺流程图

对易降解基质（乙酸 HAc）而言，反应器 V_2 内质量平衡为：

$$\underset{\text{进}}{QS_{\text{HAc},1}} + \underset{\text{进}}{Q_5S_{\text{HAc},5}} + \underset{\text{水解}}{V_{\text{S,HAc}}k_hS_2V_2} - \underset{\text{P, HAc 吸收}}{r_{\text{V,HAc}}V_2} = \underset{\text{出}}{Q_{2,2}S_{\text{HAc},2,2}} \tag{9.1}$$

根据式（4.27），易降解有机物的去除速率 $r_{V,HAc}$ 为：

$$r_{V,HAc}=k_{HAc}[S_{HAc}/(S_{HAc}+K_{S,HAc})]X_{B,PAO}$$

可简写成：

$$r_{V,HAc}=k_{P}[S_{HAc}/(S_{HAc}+K_{S,HAc})] \tag{9.2}$$

式中　k_P 值为 1～2kgCOD(S)/(m^3·d)(20℃)；$K_{S,HAc}$ 为 2～6kgCOD（S）/m^3。

合并式（9.1）及（9.2），并假定 $S_{HAc,5}=0$（回流污泥中无易降解有机物），对厌氧理想混合反应器 V_2 有：

$$Q_1S_{HAc,1}+v_{S,HAc}k_hS_2V_2-k_pV_2S_{HAc,2}/(S_{HAc,2}+K_{S,HAc})=Q_2S_{HAc,2} \tag{9.3}$$

若 $Q_1S_{HAc,1}$ 即单位时间流入 V_2 的乙酸质量、反应器体积 V_2 和水解常数 k_h 已知，则可由式（9.3）算得 $S_{HAc,2}$。

厌氧反应器中磷的去除速率与易降解有机物的去除速率 $r_{V,HAc}$ 有关，可参阅例 4.11 及式（4.28），如式（9.4）所示：

$$r_{V,PO_4}=v_{HAc,PO_4}r_{V,HAc} \tag{9.4}$$

式中　r_{V,PO_4} 为厌氧反应器生物除磷反应速率。生物除磷实际发生在曝气池中，此处厌氧反应器除磷速率仅有数值意义，为便于计算而设。v_{HAc,PO_4} 为易降解有机物（HAc）和磷（PO_4^{3-}）间化学计量系数。根据例 4.11，v_{HAc,PO_4} 为 0.1gP/gCOD。

磷在流程中的质量平衡为：

$$\underset{\text{流入}}{Q_1C_{P,1}}=\underset{\text{流出}}{Q_4C_{P,4}}+\underset{\text{剩余污泥}}{Q_6C_{P,6}} \tag{9.5}$$

磷在流程中既没有消失也没有产生。

对于溶解态磷，上述质量平衡可简化为：

$$Q_1S_{P,1}+r_{V,PO_4}V_2=Q_4S_{P,4} \tag{9.6}$$

式中　S_P 为正磷酸盐和聚磷酸盐的总浓度。式（9.6）包含以下假定：$Q_6C_{P,6}\ll Q_4S_{P,4}$，即剩余污泥溶解态磷含量远低于出水含量；厌氧反应器 V_2 中易降解有机物的去除速率为生物除磷速率的控制因素（实际生物除磷发生在好氧或缺氧反应器 V_3 中）；废水在 V_3

内有足够的停留时间（即流程内包括硝化或硝化与反硝化）。

例 9.1 已知废水流量为 $3600m^3/d$，易降解有机物含量（以 COD 计）为 $60g/m^3$。现用含理想混合厌氧反应器的活性污泥过程进行生物除碳除磷。试计算厌氧反应器中出水中易降解有机物的浓度（不考虑易降解有机物的厌氧降解产物）。假定稳态时易降解有机物水解速率项 $v_{S,HAc}K_hS_2V_2$ 为 0，K_P 估计为 $1.46kgCOD(S)/(m^3 \cdot d)$，$K_{S,HAc}$ 为 $3gCOD/m^3$，化学计量系数 $v_{HAc,PO_4}=0.1kgP/kgCOD$。

解： 将已知数据代入式（9.3），可得：

$$3600 \times 0.060 - 1.46 \times S_{HAc,2} \times 200/(S_{HAc,2} + 0.003) = 3600 \times S_{HAc,2}$$

因而 $S_{HAc,2}=0.006kgCOD/m^3$。该厌氧反应器中易降解有机物去除量为：

$$S_{HAc,1} - S_{HAc,2} = 0.060 - 0.006 = 0.054(kgCOD/m^3)$$

相应废水中生物除磷量为：

$$(S_{HAc,1} - S_{HAc,2})v_{HAc,PO_4} = (0.060 - 0.006) \times 0.1 = 0.0054(kgP/m^3)$$

9.1.2 工艺类型

生物除磷工艺一般包括生物除磷和有机物氧化两部分，使微生物交替经历好氧和厌氧环境。

生物除磷也可插入包括硝化与反硝化的二段式活性污泥工艺，但不能插入仅包括硝化的二段式活性污泥工艺。

9.1.2.1 *与硝化、反硝化结合，利用内碳源*

图 9.2 是与硝化、反硝化结合的内碳源生物除磷流程图，图中 D 代表硝化，N 代表反硝化。上图为若干个理想混合反应器串联，形成推流式反应器；下图为长池型推流式反应器。串联反应器的最前面若干个或长池型反应器的前端可处于厌氧状态，而回流污泥中存在的硝态氮可在串联反应器的第 1 个反应器或长池型反应器的前端被反硝化去除。推流式反应器的优点是维持前端的厌氧条件，可保持废水中易降解有机物不被硝态氮氧化，以备在生物除磷中利用。

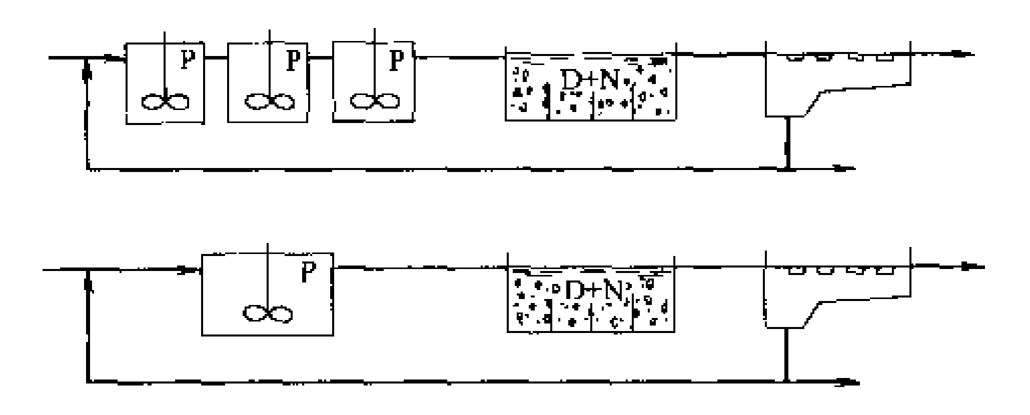


图 9.2 与硝化、反硝化结合的内碳源生物除磷流程图

9.1.2.2 与硝化、反硝化结合，利用外碳源

若原始污水中易降解有机物含量较低，则须投加外碳源，如乙酸或食品工业废水。图 9.3 为利用外碳源生物除磷流程示意图。

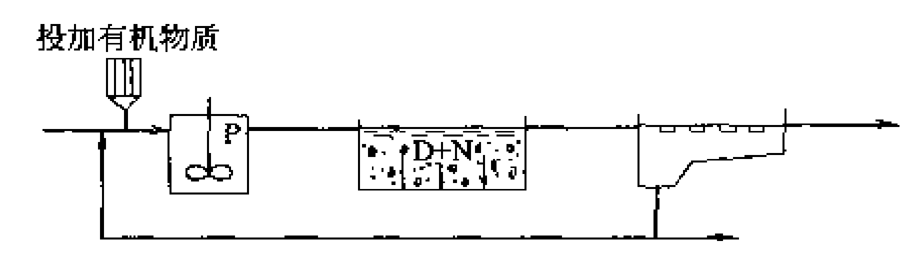


图 9.3 利用外碳源生物除磷流程

9.1.2.3 利用内产生碳源

若废水中易降解有机物含量低，则可利用颗粒有机物水解产生的易降解有机物。但目前该方法多数尚未投入使用。图 9.4 为可能的利用过程内水解产物中易降解有机碳进行生物除磷流程图，图中 H 代表颗粒有机物水解。最后一个流程已有工业应用，该流程的初沉池和二沉池中的水解产物被输到入厌氧池，用于生物除磷。

9.1.2.4 无硝化、反硝化

图 9.5 所示工艺可进行生物除磷。夏季需降低好氧泥龄，以防止出现硝化作用。

9.1.3 工艺设计

9.1.3.1 易降解有机物

生物除磷过程须有易降解有机物参与，去除 1kg 可溶磷约需 10kg 易降解 COD。易降解 COD 可以是乙酸或类似的小分子有

机物。

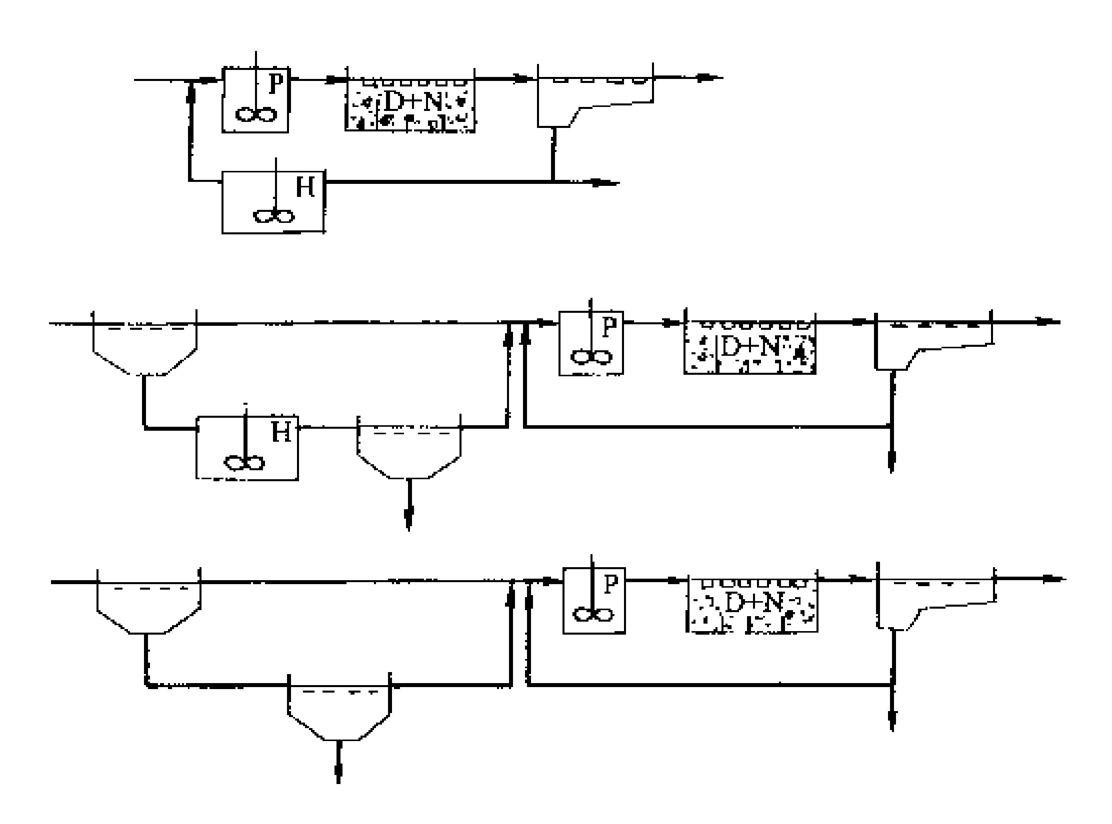


图 9.4 利用颗粒有机物水解产物碳源进行生物除磷

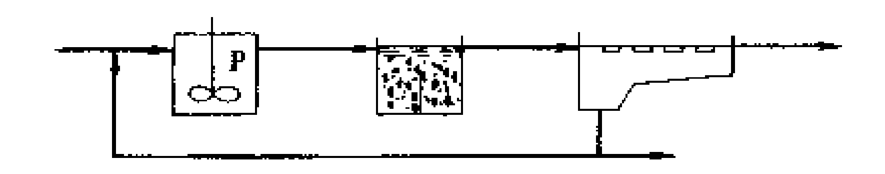


图 9.5 无硝化、反硝化活性污泥生物除磷流程

厌氧反应器中易降解 COD 的量在式（9.1）的前 3 项中出现。若厌氧反应器中引入硝态氮，则一定量的易降解有机碳会在反硝化中消耗掉，消耗量为 4～6kgCOD/kgNO_3^--N。

流程中的易降解有机物的产生与消耗量为

进水：$Q_1 S_{HAc,1}$

水解：$r_{V,HAc} V_2 \exp[k(T-20)]$

反硝化：$-v_{NO_3,HAc} Q_5 S_{NO_3,5}$

若 $r_{V,HAc} = 0.25$kgCOD/(m^3/d)，$k = 0.1℃^{-1}$，$v_{NO_3,HAc} =$ 5kgCOD/kgNO_3^--N，除磷量为 0.1kgP/kgCOD，可得：

$$Q_1(C_{P,1}-C_{P,A})=0.1(Q_1S_{HAc,1}+$$
$$0.25V_2\exp[0.1(T-20)]-5Q_5S_{NO_3,5}) \tag{9.7}$$

式（9.7）中包含流程中易降解有机物被全部去除的假定，故厌氧反应器中易降解有机物的出水浓度 $S_{HAc,2}=0$。

例 9.2 试分别计算 20℃和 8℃时生物除磷量，工艺条件与例 9.1 同，回流污泥流量为 3000m³/d，其中硝态氮浓度为 0.003kgNO_3^--N/m³。

解： 将已知条件代入式（9.7）可得

$$3600(C_{P,1}-C_{P,A})=0.1\{3600\times0.060$$
$$+0.25\times200\exp[0.1\times(20-20)]-5\times3000\times0.003\}$$

故 20℃时生物除磷量：

$$C_{P,1}-C_{P,A}=0.1\times(216+50-45)\div3600=0.006(\text{kgP/m}^3)$$

在 8℃时，水解速率降为

$$0.25\times200\exp[0.1\times(8-20)]=15[\text{kgCOD(S)/d}]$$

故 8℃时生物除磷量：

$$C_{P,1}-C_{P,A}=0.1\times(216+15-45)\div3600=0.005(\text{kgP/m}^3)$$

9.1.3.2 反应器设计

生物除磷厌氧反应器的设计目前还缺乏经验，一般使用两种方法，即基于水力停留时间的方法和基于易降解有机物去除动力学的方法。

（1）基于水力停留时间　废水 10℃时在厌氧反应器中的水力停留时间至少 1 小时。10℃时水力停留 3 小时可提高除磷量，因废水颗粒有机物水解可产生大量易降解有机物供生物除磷利用。

（2）基于易降解有机物去除动力学　利用式（9.3）可计算厌氧反应器中易降解有机物的出水浓度。若已知 $S_{HAc,1}$，则可计算厌氧反应器中有机物去除速率 $r_{V,HAc}$。根据式（9.4）和式（9.6）可计算过程出水中可溶磷的浓度 $S_{P,4}$：

$$r_{V,PO_4}=v_{HAc,PO_4}r_{V,HAc}$$

$$Q_1S_{P,1}+r_{V,PO_4}V_2=Q_4S_{P,4}$$

由式（9.8）可计算出水的总磷浓度：

$$C_{P,4} = S_{P,4} + f_{X,P}X_4 \tag{9.8}$$

例 9.3 若进水总磷浓度为 10g/m^3，出水悬浮固体浓度为 20gSS/m^3，悬浮固体含磷量为 5%，其余条件同例 9.2，试求出水总可溶磷浓度。

解： 由例 9.2 可知，20℃ 时 $C_{P,1} - C_{P,A} = 0.006\text{kgP/m}^3$。因 $C_{P,1} = 0.010\text{kgP/m}^3$，故 $C_{P,A} = 0.004\text{kgP/m}^3$。

根据式（9.8）

$$S_{P,4} = C_{P,4} - f_{X,P}X_4 = 0.004 - 0.05 \times (20 \times 10^{-3}) = 0.003(\text{kgP/m}^3)$$

同理在 8℃ 时

$$S_{P,4} = 0.005 - 0.05 \times (20 \times 10^{-3}) = 0.004(\text{kgP/m}^3)$$

若受纳水体流域范围内使用不含磷洗涤剂，则进水总磷浓度约 6gP/m^3，此时 8℃ 及 20℃ 时出水可溶磷浓度接近 0。

（3）剩余污泥磷含量计算　根据式（9.5）磷的稳态质量平衡，可得计算污泥含磷量的方程：

$$Q_1 C_{P,1} = Q_4 S_{P,4} + Q_4 X_{P,4} + Q_6 C_{P,6}$$

式中　$S_{P,4}$为出水可溶磷含量（$S_{P,4} = C_{P,4}$）；$X_{P,4}$为流失污泥含磷量。因而

$$Q_4 X_{P,4} + Q_6 C_{P,6} = Q_1 C_{P,1} - Q_4 S_{P,4} \tag{9.9}$$

使用式（5.8）可计算好氧过程污泥产量：

$$F_{SP} = Y_{obs}(C_1 - C_3)Q_1$$

式中　C_1 和 C_3 分别是进水与出水中有机物浓度。根据式（9.8）、式（9.9）和式（5.7），可得污泥百分含磷量计算式：

$$f_{X,P} = [(Q_1 C_{P,1} - Q_4 S_{P,4})/F_{SP}]/\% \tag{9.10}$$

例 9.4 试计算 8℃ 时例 9.3 中的污泥百分含磷量，已知进水总磷浓度为 10gP/m^3，进水 C_1 为 300g/m^3，出水 C_4 为 50g/m^3，废水流量为 14000m^3/d，$Q_4 \approx Q_1$，$Y_{obs} = 0.7\text{gSS/gCOD}$。

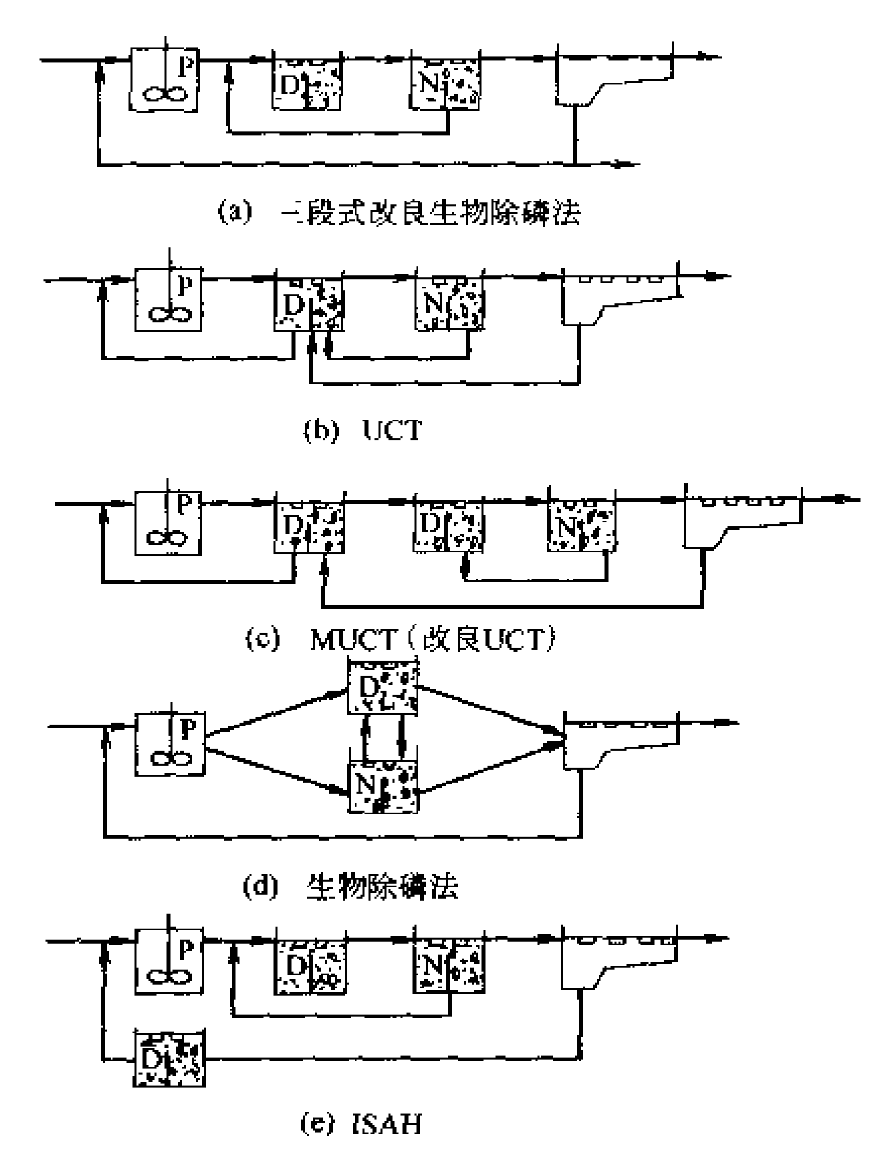
解： 由例 9.3 知 $C_{P,4} = S_{P,4} + f_{X,P}X_4 = 5\text{gP/m}^3$。将已知数据代入式（9.10），可得：

$$f_{X,P} = (10 - 5) \div [0.7 \times (300 - 50)] = 0.029(\text{gP/gSS})$$

9.1.3.3 工艺优化

可利用数学模型对过程进行优化，主要关注厌氧反应器中的硝态氮含量及易降解有机物的含量。

硝态氮的存在会抑制磷的生物吸收（参见 7.3 节）。可改进反硝化工艺，使回流污泥中硝态氮含量很低；或使回流污泥先进入反硝化装置，然后再回流到厌氧反应器。图 9.6 为废水生物除磷反硝化装置使用方法示意图。



(a) 三段式改良生物除磷法

(b) UCT

(c) MUCT（改良UCT）

(d) 生物除磷法

(e) ISAH

图 9.6 生物除磷不同流程示意图

GAO（聚糖菌）可与聚磷菌争夺易降解有机物，但对磷的稳态质量平衡无影响。

向反硝化过程投加易降解有机物的方法有：投加乙酸；投加工

业废水；增加废水在反硝化反应器的停留时间以提高水解产物含量；设置单独水解设施以获得易降解有机物。

厌氧反应器内存在溶解氧与存在硝态氮的效果相同，均会氧化易降解有机物。污泥回流时，或为维持污泥呈悬浮态搅拌厌氧反应器内液体时，氧会进入厌氧反应器。

生物除磷中的另一个问题是剩余污泥在废弃前存在磷的释放。若其他反应器存在厌氧条件，同时又存在易降解有机物，便可发生磷的释放。反硝化过程不宜投加过量的外碳源，否则在硝态氮去除完全后会出现污泥释磷现象。好氧污泥的泥龄应尽可能低，好氧泥龄越高生物除磷的效率越低。

9.2 物化除磷

物化除磷工艺的目的是将可溶态磷通过物理、化学或物理化学的方法转变为悬浮态磷，然后经固液分离去除。

9.2.1 质量平衡

若化学沉淀法除磷工艺如图 9.7 所示，则稳态时过程质量平衡为：

$$Q_1 C_{TP,1} + Q_4 C_{TP,4} = Q_2 C_{TP,2} + Q_3 C_{TP,3} \tag{9.11}$$

式中 $C_{TP,1}$为总磷浓度（gP/m^3）。沉淀剂不含磷酸盐，即 $C_{TP,4}=0$。出水中的磷 $Q_2 C_{PT,2}$包括可溶部分 $Q_2 S_{TP,2}$和悬浮部分 $Q_2 X_{TP,2}$，即：

$$Q_2 C_{TP,2} = Q_2 S_{TP,2} + Q_2 X_{TP,2}$$

含磷污泥中磷主要为悬浮态，可溶磷含量很低，即 $Q_3 X_{TP,3} > Q_3 S_{TP,3}$，故 $Q_3 C_{TP,3} \approx Q_3 X_{TP,3}$。

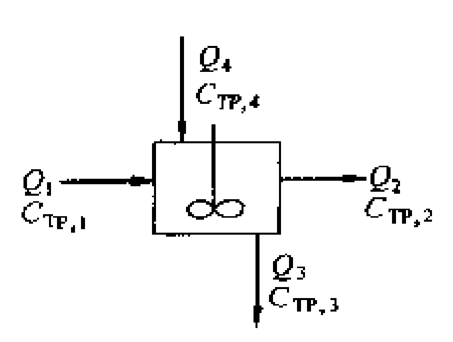


图 9.7 物化除磷工艺示意图

例 9.5 城市污水流量为$11000m^3$，含磷 $12gP/m^3$。污水经活性污泥法处理后，剩余污泥产量为 4000kgSS/d，含固量为 20%。废水同时用化学沉淀法除磷，出水磷含量为 $1gP/m^3$。试求剩余污泥

中的磷含量。

解： 根据式（9.11）可知

$$Q_1C_{TP,1}+Q_4C_{TP,4}=Q_2C_{TP,2}+Q_3C_{TP,3}$$

若沉淀剂中无磷，即 $C_{TP,4}=0$，因 $Q_4 \ll Q_1$，可认为 $Q_4 \approx 0$。因而

$$Q_3C_{TP,3}=Q_1C_{TP,1}-Q_2C_{TP,2}$$

故剩余污泥含磷量 $C_{TP,3}$为：

$$C_{TP,3}=(Q_1C_{TP,1}-Q_2C_{TP,2})/Q_3$$

因 $Q_3X_{SS,3}=4000\text{kgSS/d}$，已知剩余污泥中含 SS 为 20%（其余为水，总密度约为 1000kg/m^3），故 $X_{SS,3}$为 200kgSS/m^3，可得：

$$Q_3=4000\div 200=20(\text{m}^3/\text{d})$$

又因 $Q_1=Q_2+Q_3$，故 $Q_2=Q_1-Q_3=11000-20=10980(\text{m}^3/\text{d})$

已知 $Q_1=11000\text{m}^3/\text{d}$，$C_{TP,1}=12\text{gP/m}^3$，$C_{TP,2}=1\text{gP/m}^3$。因而

$$C_{TP,3}=(11000\times 12-10980\times 1)\div 20=6051(\text{gP/m}^3)$$

若假定剩余污泥中可溶磷 $S_{TP,3}$的含量与出水中总磷量相同（该假定有误），则可计算剩余污泥中悬浮固体的磷含量：

$$X_{TP,3}/X_{SS,3}=(C_{TP,3}-S_{TP,3})/X_{SS,3}=(6051-1)\div 200$$
$$=30(\text{gP/kgSS})(\text{或含磷量为 }3\%)$$

由此可知，剩余污泥中可溶磷含量与总磷量相比是微不足道的。尽管剩余污泥可溶磷含量等于出水可溶磷含量的假定有误，但不会对计算结果产生误导。

9.2.2 除磷原理

用沉淀、吸附、离子交换等物化方法除磷的反应速率很快，在几秒或几分钟内即可达到平衡，因此反应速率对除磷效率没有影响。而在废水生物处理中水力停留时间要长得多。但用磷酸盐沉淀除磷时，因磷灰石晶体形成速率较慢，因此反应时间较长。设计时须考虑实际的沉淀生成速率。

磷酸盐的化学沉淀过程包含 4 个步骤（见图 9.8）：沉淀生成、胶粒凝聚、颗粒成长和固液分离。

沉淀生成与胶粒凝聚的反应速率均很快，因此可认为是同时发

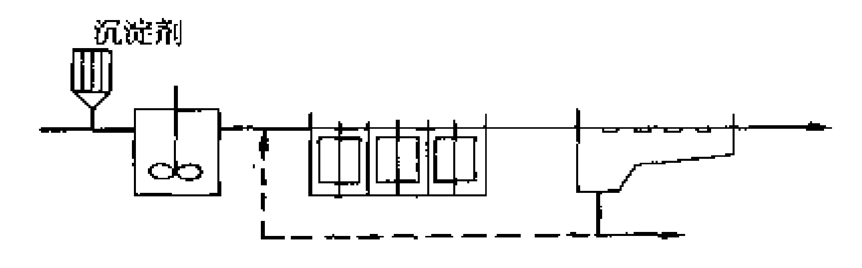


图 9.8 化学沉淀除磷示意图

生。沉淀生成时，可溶正磷酸盐与投加的铁、铝或镁离子反应生成溶解度较小的胶体粒子，粒径小于 1μm。然后，生成的胶体粒子及废水中其他物质发生凝聚作用，形成粒径为 10～50μm 的初级颗粒。

在混合池中，废水与投加的混凝剂发生快速、有效的混合作用，产生胶体沉淀及胶粒凝聚。沉淀剂以浓溶液形式投加，可利用文丘里水槽进行混合。

9.2.2.1 沉淀生成

铁盐和铝盐均可作为磷酸盐的沉淀剂，沉淀的生成与金属离子 Me 浓度和正磷酸盐浓度有关。镁盐作沉淀剂时，沉淀生成与 pH 值有关，投加剂量与废水的碱度有关。

(1) 铁、铝沉淀剂　Fe^{3+} 和 Al^{3+} 盐可用作沉淀剂。由于性质类似，可用同一符号 Me^{3+} 来表示。

化学沉淀法除磷的反应式一般如下所示。

主反应：$Me^{3+} + H_2PO_4^- \longrightarrow MePO_4 + 2H^+$　(9.12)

副反应：$Me^{3+} + 3HCO_3^- \longrightarrow Me(OH)_3 + 3CO_2$　(9.13)

由上两式可知，反应中随沉淀生成，水的碱度下降，pH 值降低。

理论上投加的金属离子应尽可能多地变成磷酸盐沉淀，而不是氢氧化物沉淀，可降低金属离子投加量。但因金属氢氧化物为絮状沉淀，体积较大，可卷扫、捕获水中胶粒，因此在除磷中生成氢氧化物沉淀也有有利之处。

式 (9.12) 和式 (9.13) 所示沉淀反应为简化表达式。实际沉淀中可包含钙离子及碳酸根离子。沉淀物的分子结构式如下。

主产物：$Ca_kMe_m(H_2PO_4^-)_f(OH^-)_h(HCO_3^-)_c$　(9.14)

副产物：$Me_x(OH)_y(HCO_3)_z$ (9.15)

不论使用简单的还是复杂的分子结构式表示产物组成，可溶磷平衡浓度的计算原理相同，即需考虑以下步骤：写出磷酸盐质量守恒方程；确定铁（或铝）磷酸盐化合物和副产物；给出磷酸盐沉淀溶度积；写出磷酸盐稳态质量平衡方程；写出相关物质质量平衡方程。

在 pH 值为 5～11 时，决定可溶磷酸盐总浓度 S_{TP}的主要磷酸盐组分为：

$$S_{TP}=S_{H_2PO_4(-)}+S_{HPO_4(2-)}+S_{CaHPO_4(aq)}+S_{CaPO_4(-)}$$

最后两项是络合物 $CaHPO_4(aq)$和 $CaPO_4^-$ 的浓度，pH 值大于 5 时铁、铝络合物浓度很低。

对于式（9.14）和式（9.15）所示沉淀组分，也可建立可溶磷酸盐稳态质量平衡方程。

(2) 亚铁沉淀剂　亚铁离子（Fe^{2+}）为常用沉淀剂，价格比 Fe^{3+}沉淀剂便宜。Fe^{2+}在废水除磷中的作用通过两条途径实现：亚铁离子氧化为铁离子及亚铁离子与钙离子共沉淀。

在好氧生物处理中，Fe^{2+}可被水中的溶解氧氧化：

$$Fe^{2+}+\frac{1}{4}O_2+H^+\longrightarrow Fe^{3+}+\frac{1}{2}H_2O \tag{9.16}$$

上述反应消耗溶解氧及酸度，因而产生碱度。溶解氧消耗量为 $0.14gO_2/gFe^{2+}$。Fe^{2+}的投加量一般为 $20\sim40g/m^3$，其在好氧生物处理中消耗的溶解氧量远低于废水有机物氧化所需溶解氧量，故在计算曝气系统负荷时可以忽略 Fe^{2+}的消耗量。

若好氧生物处理过程中溶解氧浓度为零，此时 Fe^{3+}沉淀有可能会还原为 Fe^{2+}，同时导致磷沉淀的溶解。这种情况可能发生在反硝化除尽硝态氮之后，否则水中硝态氮仍可将 Fe^{2+}氧化成 Fe^{3+}。Al^{3+}不能被还原，因此即使在还原条件下已被铝盐沉淀的磷不会发生再溶解。

Fe^{2+}和 Ca^{2+}可与水中磷酸盐产生共沉淀，此方法也可有效除磷，因而 Fe^{2+}不一定必须氧化为 Fe^{3+}才可实现除磷。但此时废水中 Ca^{2+}浓度须较高。反应产物是钙离子及亚铁离子的磷酸盐沉淀，

副产物为碳酸亚铁。共沉淀的具体组成目前尚未有共识，一般认为包含无定形沉淀物及被沉淀吸着的物质。共沉淀可在 pH 值 7 左右产生，但是若投加$Ca(OH)_2$，则系统 pH 值可上升为 8～10。

（3）钙沉淀剂　在废水中投加$Ca(OH)_2$或CaO，可产生磷酸钙沉淀，反应式如下。

主反应：$5Ca^{2+} + 7OH^- + 3H_2PO_4^- \longrightarrow Ca_5OH(PO_4)_3 + 6H_2O$

副反应：$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3$

主反应式表示产生的磷酸盐化合物是羟基磷灰石，但实际上并没有羟基磷灰石产生，因羟基磷灰石是反应的最终产物，而反应的中间产物为一些易溶的钙的磷酸盐，如 $CaHPO_4$、$Ca_4H(PO_4)_3$、$Ca(H_2PO_4)_2$。若废水中 Mg^{2+}、聚磷酸盐或 HCO_3^- 浓度较高，会抑制$CaHPO_4$、$Ca_4H(PO_4)_3$、$Ca(H_2PO_4)_2$ 进一步生成磷灰石的重结晶作用，使水中保持一定量磷的浓度。

在废水处理过程中产生的磷灰石会产生进一步反应，羟基可被 F^- 部分取代产生氟化磷灰石，磷酸根可被 CO_3^{2-} 部分取代，钙可被 Na^+、Fe^{3+}、Al^{3+}、Mg^{2+}、Zn^{2+} 等部分取代。若有一定量的磷酸根及钙被碳酸根及铁、铝取代，则可得到钙铁或钙铝的磷酸盐沉淀。发生取代作用的磷灰石一般为钙的磷酸盐沉淀的最终产物。

9.2.2.2　混凝

在混凝过程中，胶体粒子可凝聚成较大的颗粒。若以 d_P 表示胶粒粒径，则胶体粒子 $10^{-3}\mu m < d_P < 1\mu m$，可沉淀絮体 $d_P > 100\mu m$，凝聚后的初级颗粒 $1\mu m < d_P < 100\mu m$，可溶物分子 “d_P” $< 10^{-3}\mu m$。

胶体颗粒在分散条件下可维持稳定或悬浮、分散状态，原因之一是水分子与胶粒的频繁碰撞使胶粒产生布朗运动，超过了重力对胶粒沉降的影响。同时，胶粒表面晶体缺陷或表面吸附可使胶粒间产生静电斥力，也产生维持胶体稳定的作用。

混凝中胶粒凝聚或胶体脱稳，通常由投加的化学药剂引起。根据胶体溶液的化学组成及混凝剂类型的不同，胶体脱稳有几种不同途径，但目前对胶体脱稳机理的研究还有待深入。胶粒有亲液与疏

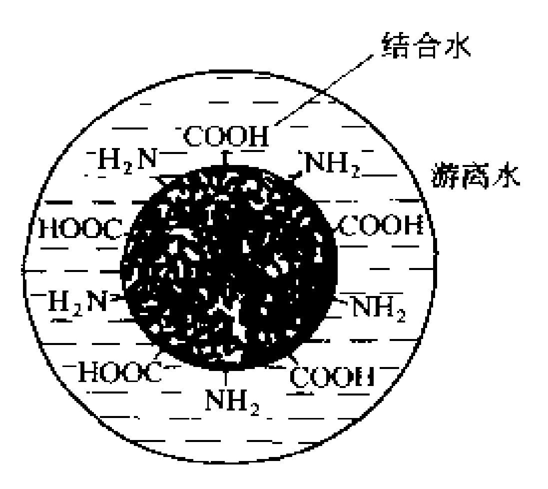


图 9.9 亲液有机胶粒表面基团示意图

液之分。一般而言，有机胶粒具亲液性，无机胶粒具疏液性。有机胶粒亲液的原因是其表面含$-NH_2$、$-OH$或$-COOH$,能通过氢键与水分子结合，如图 9.9 所示。疏液胶粒表面缺乏与水分子结合的基团。

废水中的胶粒表面主要带负电荷，可通过废水胶粒在电场中的运动方向来验证。根据电场强度、胶粒运动速率、液体粘度等可计算出胶粒表面电位，即 ζ 电位。

胶粒的表面电荷即初级电荷，或由胶粒表面基团如氨基、羟基、羧基等解离而产生，或由胶粒表面吸附水相中离子而得。

亲液胶粒表面电荷主要来自表面基团解离；疏液胶粒表面电荷主要来自表面吸附离子。

胶粒的初级电荷可吸引带相反电荷的离子即所谓的反离子，使反离子在胶粒表面外累积，部分中和了胶粒的初级电荷，同时产生双电层结构。

紧靠胶粒表面的离子层为固定层，固定层外为扩散层，扩散层

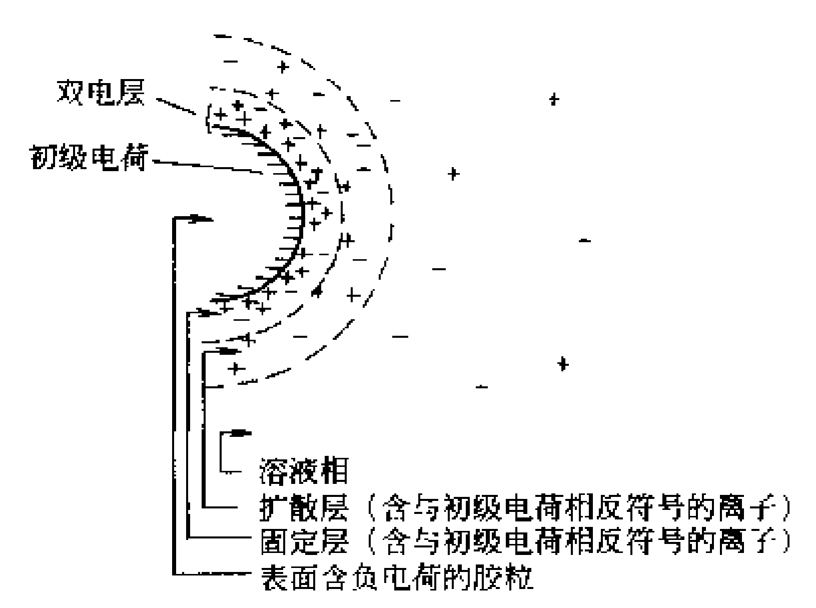


图 9.10 胶粒表面双电层结构示意图

内反离子浓度向外逐渐下降，扩散层外侧的离子浓度与溶液中离子浓度相同，参见图 9.10。

溶液中胶粒附近的电位变化可见图 9.11。胶粒运动时的剪切力平面位于随胶粒移动的液体与其他液体的交界处。该交界处的电位称为 ζ 电位，即使胶粒在电场中移动来测量胶粒表面电位时的计算值。

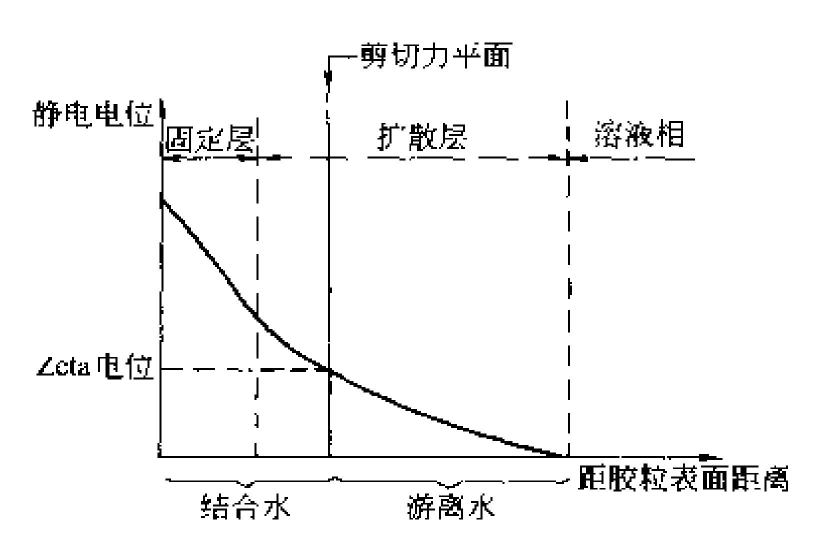


图 9.11　胶粒表面双电层电位变化示意图

疏液胶粒在溶液中运动的剪切力平面位于固定层和扩散层交界处；亲液胶粒在溶液中运动的剪切力平面位于表面结合水分子层的外侧。

混凝中胶粒的 ζ 电位是一个重要参数，因其能反映胶粒间的静电斥力，因而能反映胶体的稳定性。但对亲液胶粒而言，除 ζ 电位外胶粒表面的结合水层对于胶体稳定也很重要，同时胶粒表面的 ζ 电位不是单一数值，而是一个电位分布，取决于胶粒的组成及结构，参见图 9.12。

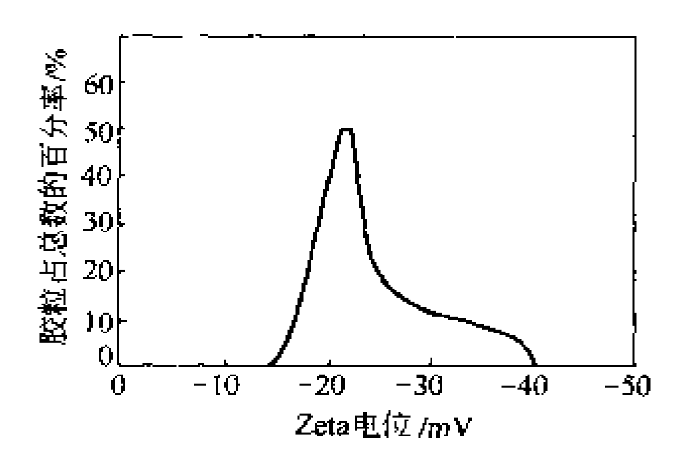


图 9.12　胶粒表面 ζ 电位分布示意图

通过向溶液中加入酸和碱，无机胶粒或有机胶粒的表

面电荷会发生变化，变化状况取决于胶粒表面基团的酸碱性。图9.13显示表面带有氨基和羧基的有机胶粒通过交换氢离子使其净电荷发生变化。净电荷为零处的pH值为等电点PI，数值取决于表面氨基和羧基的酸碱性比较。一般有机胶粒的等电点在pH值3～5处；胶粒在中性pH值时表面带负电荷。

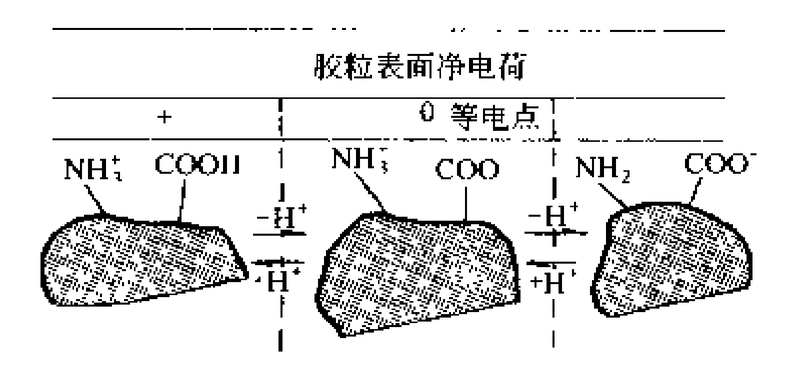


图9.13 有机胶粒通过氢离子交换改变其净电荷示意图

有机胶粒表面等电点的pH值可通过改变水中阳离子含量进行调整。例如，钙离子可结合羟基，数量多少与胶粒表面特性有关。因此，胶粒净电荷可从负值人为变化到正值，参见图9.14。

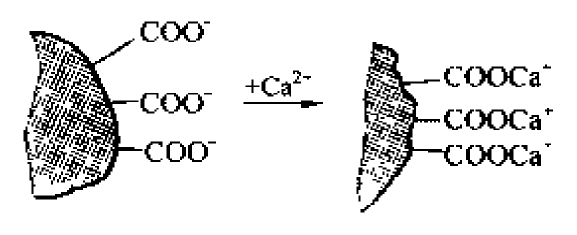


图9.14 有机胶粒净电荷由负到正示意图

图9.15显示无机胶粒表面净电荷的变化过程。表面基团既可作酸也可作碱，具两性特征，其等电点完全取决于胶粒表面的化学状况。

根据双电层理论，只要胶粒间的静电斥力大于范德华引力，则该胶体体系可维持稳定。胶粒间斥力与引力的相互作用可见图9.16。

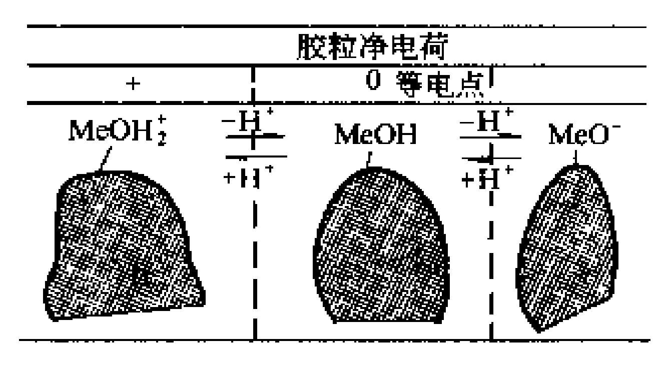


图9.15 无机胶粒表面净电荷的变化过程

若降低胶粒的表面电荷，即可弱化胶粒的电场强度，因此胶粒可进一步靠

近，使胶粒间范德华引力大于静电斥力，开始形成初级粒子。

胶体脱稳的一个机理是胶粒间通过有机聚合物或无机聚合物的架桥作用。由于胶粒一般带负电荷，因此带正电荷的聚合物（阳离子型）可实现胶粒粒间架桥。但阴离子型聚合物和非离子型聚合物也可实现胶粒间架桥，导致胶体脱稳。原因是，阴离子聚合物可通过水中的高价阳离子（如钙离子）与胶粒相连，非离子聚合物可通过聚合物链中的极化基团与胶粒相连。

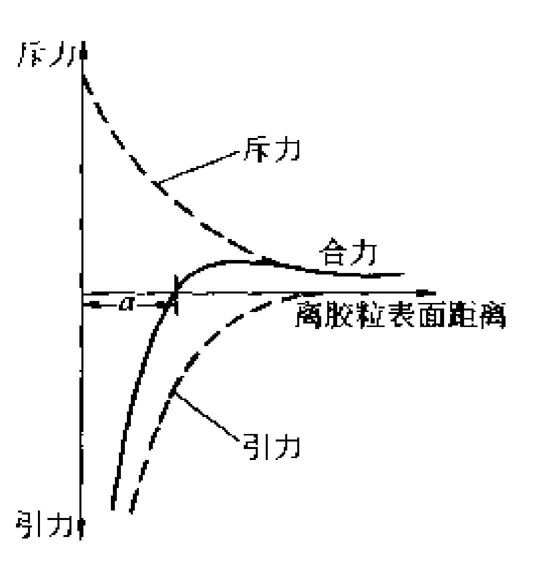


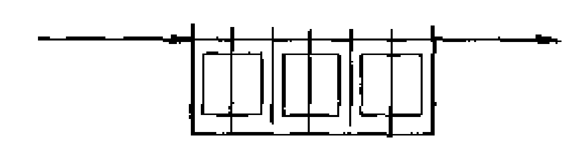
图 9.16　胶粒间斥力与引力的相互作用示意图

胶体脱稳的另一个机理是絮状沉淀物对胶粒的捕获作用，如金属氢氧化物沉淀时可捕获水中胶粒。

胶体脱稳的第 3 个机理是胶粒表面双电层厚度降低，导致胶粒间斥力下降。若有 Ca^{2+}、Fe^{3+} 或 Al^{3+} 等阳离子聚集在带负电荷的胶粒表面，则胶粒的表面电荷被部分中和，胶粒的等电点发生变化。向胶体体系中投加酸或碱也可降低胶粒双电层厚度。有机或无机聚合物不仅可在胶粒间架桥，也可部分中和胶粒的表面电荷，弱化胶粒间的斥力。

9.2.2.3　絮凝

絮凝是胶粒混凝形成的初级粒子聚集成絮体的过程。絮凝形成的絮体可通过沉淀或气浮从水中去除。多室型絮凝池可见图 9.17，一般为 1～4 室。在絮凝室中，废水被桨叶缓慢搅拌，使初级粒子逐渐长大，形成絮体。


图 9.17　絮凝池示意图

活性污泥工艺中的曝气池有时也可用作沉淀池和絮凝池（同时沉淀），水由曝气系统进行搅拌。此时曝气会在水中产生湍流，化学絮体会被部分破坏，使曝气池出水含细分散颗粒物质，在二沉池

内也不能被沉淀去除。

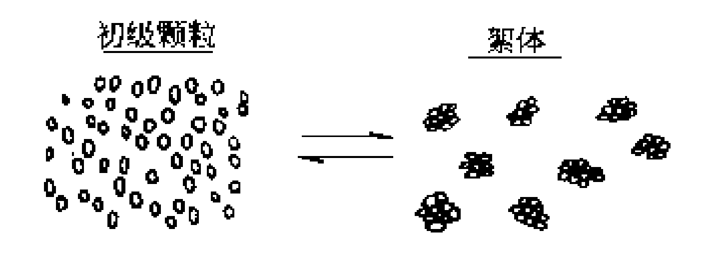


图 9.18 初级粒子絮凝产生絮体及絮体破碎产生初级粒子示意图

絮凝池中施加搅拌的目的是使水流产生速度梯度，即水的流动有快、慢的差别，导致初级粒子因在水中运动的速率不同而发生碰撞，部分碰撞使初级粒子粘连，进而使不同级别的粒子因碰撞而粘连。但形成的絮体在外力作用下也会破碎成初级粒子。图 9.18 显示初级粒子絮凝产生絮体及絮体破碎产生初级粒子的双向变化过程。

稳态时，絮体的生成速率等于初级粒子的消失速率：

$$r_{V,f} = -r_{V,p} = K_T n_p \Phi G \tag{9.17}$$

式中 $r_{V,f}$为絮体生成速率[变成絮体的初级粒子数/(m^3 水·s)]；$r_{V,p}$为初级粒子去除的速率［被去除初级粒子数/(m^3 水·s)]；K_T为常数（m^3 水/m^3 絮体）；n_p 为单位体积水中初级粒子数（初级粒子数/m^3 水）；Φ 是絮体的体积比，即单位体积水中絮体的体积（m^3 絮体/m^3 水）；G 为平均速率梯度（s^{-1}）。

若假定絮体为均匀球形，半径为 r_f，单位体积絮体数为 n_f，则：

$$\Phi = n_f \frac{4}{3}\pi r_f^3 = n_f \alpha_f = n_{p,\Phi} \alpha_p \tag{9.18}$$

式中 α_f 为絮体体积；α_p 为初级粒子体积；$n_{p,\Phi}$是絮凝池进水单位体积初级粒子数。

平均速率梯度 G 可表示水相的紊动状况，定义为：

$$G = (W/\mu_a)^{0.5} \tag{9.19}$$

式中 W 为单位体积提供的能量；μ_a 为液体的动力粘度。

例 9.6 若絮凝池体积为 10m^3，能量输入为 8W，废水的动力粘度为 0.001kg/（m·s）（见表 2.10），求平均速率梯度 G。

解：已知 $W = 8W \div 10m^3 = 0.8W/m^3 = 0.8kg/(m \cdot s^3)$，$\mu_a = 0.001kg/(m \cdot s)$，利用式（9.19）得

$$G = (0.8 \div 0.001)^{0.5} = 28 \ (s^{-1})$$

絮凝池的 G 值一般为 10～50s^{-1}，本例值与之相符。

根据表达式（9.17），絮体生成速率是关于 n_p 的一级反应。但初级粒子数 n_p 实际测量有困难，使用时不方便。若沉淀中包含某一物质（如磷），且均匀分布在沉淀中，则可依据该物质的浓度来表示絮体的生成速率。令：

$$X_{P,p} = M_{P,p} n_p \tag{9.20}$$

式中　$X_{P,p}$为单位体积水中全部初级粒子中磷的浓度（gP/m^3 水）；$M_{P,p}$为一个初级粒子中磷的含量（gP/初级粒子）。

絮体破碎时，絮体量下降，初级粒子数上升，其间磷从絮体转移到初级粒子。絮体的去除速率为：

$$r_{V,f} = -r_{V,p} = K'_B \Phi G^P \tag{9.21}$$

式中　K'_B 为常数，单位取决于 P 的大小；P 为无量纲数值。

若用铁、铝或钙的盐类作沉淀剂，P 可取 2，此时因水流紊动使絮体的破碎速率高于絮体的生成速率。

利用絮体生成及去除的速率方程，可以确定不同类型絮凝器的出水中悬浮态磷酸盐的浓度。

对于图 9.19 所示的串联式理想混合反应器，若各絮凝器体积

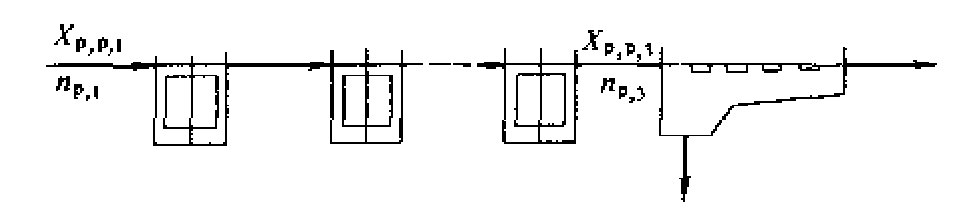


图 9.19　串联式理想混合絮凝器示意图

相同，P 值取 2，可得：

$$FG = \frac{X_{P,p,1}}{X_{P,p,3}} = \frac{[1 + K_T \Phi G(\theta/n)]^n}{1 + \frac{K_B G}{K_T \Phi}[1 + KT\Phi G(\theta/n)^n - 1]} \tag{9.22}$$

式中，FG 为絮凝度；$X_{P,p}$为初级粒子中磷的浓度（gP/m^3 水）；G 为平均速率梯度（s^{-1}）；θ 为水力停留时间（s）；n 为理想混合絮凝器串联个数；Φ 为水中絮体含量（m^3 絮体/m^3 水）；K_T 为常

数；K_B 为常数（$K_B = K'_B \alpha_P$）(s)。

式（9.22）中有 $K_T\Phi$ 项。投加剂量一定时，Φ 为常数，故 $K_T\Phi$ 也为常数。表 9.1 显示不同絮凝剂的 $K_T\Phi$ 和 K_B 值。式（9.22）中的 K_B 等价于式（9.21）中的 K'_B 乘以常数 α_P。根据式（9.18），α_P 表示一个初级粒子的体积。

表 9.1　用于后沉淀的不同絮凝剂的 $K_T\Phi$ 和 K_B 值

（进水：9.7gP/m^3，碱度：2eqv/m^3）

絮凝剂	$K_T\Phi \times 10^4$	$K_B \times 10^7$/s	剂量与 pH 值
Al^{3+}	2.85±0.08	3.45±0.16	Al/P - 1.8
Al^{3+} + 聚电解质	2.68±0.11	0.98±0.07	Al/P = 1.8, 聚电解质 0.5mg/L
$Ca(OH)_2$)	5.58±0.22	2.38±0.15	pH 值 11.2
$Fe^{2+} + Ca(OH)_2$	7.68±0.44	4.83±0.40	pH 值 8.0, Fe/P = 3

根据表 9.1 数据可计算絮凝剂种类、絮凝器个数、平均速率梯度和平均水力停留时间对絮凝度的影响，结果可见图 9.20 和图 9.21。

由图 9.20 和图 9.21 可知：不同的絮凝剂的絮凝能力有较大不同；多个絮凝器串联比单一絮凝池有效；达到既定絮凝度存在一个最小停留时间；存在一个最优平均速率梯度 G。

例 9.7　已知废水流量为 180m^3/h，含磷量为 14g/m^3。现投加硫酸铝（含铝量为 8%）沉淀磷，浓度为 250g/m^3，絮凝池为 2 个絮凝器串联，絮凝度为 30。试求：①水中铝和磷的摩尔比；②平均速率梯度和池容积。

解：(1) 铝、磷的摩尔质量分别为 27g/mol、14g/mol，因此单位体积含铝摩尔数为：

$$250 \times 0.08 \div 27 = 0.74 \ (\text{mol/m}^3)$$

单位体积含磷摩尔数为：

$$14 \div 31 = 0.45 \ (\text{mol/m}^3)$$

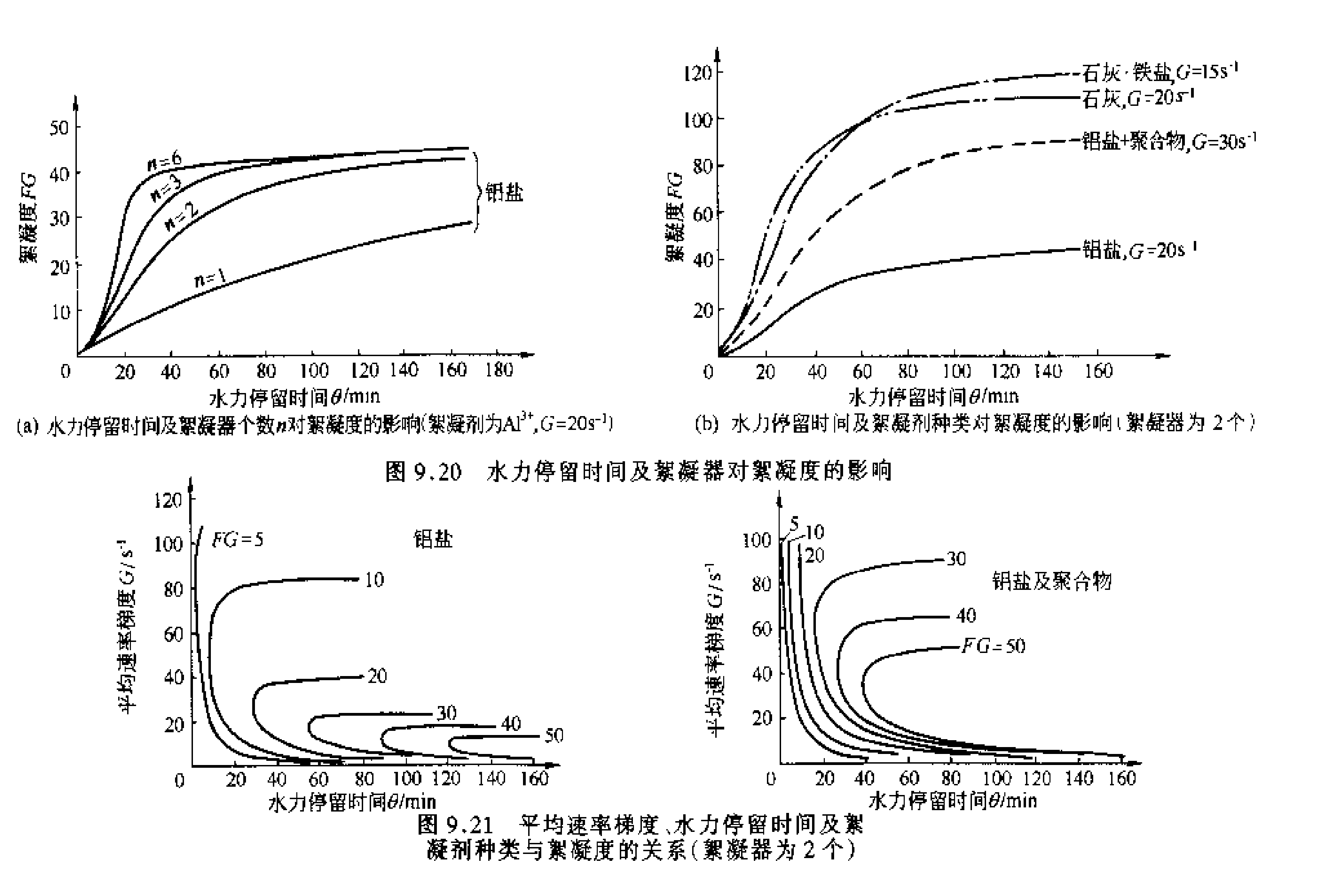
故：

$$(\text{Al/P})_{\text{mole}} = 0.74 \div 0.45 = 1.64 \ (\text{molAl/molP})$$

(2) 由图 9.21 可知，若水力停留时间为 55 分钟、平均速度梯度 G 为 20s^{-1}时絮凝度为 30。故：

$$V = \theta Q = 55\text{min} \times 180\text{m}^3/\text{h} \times 60\text{min/h} = 165 \ (\text{m}^3)$$

因此每个絮凝器的容积为 82.5m^3。



(a) 水力停留时间及絮凝器个数 n 对絮凝度的影响(絮凝剂为 Al^{3+}, $G=20s^{-1}$)

(b) 水力停留时间及絮凝剂种类对絮凝度的影响(絮凝器为 2 个)

图 9.20　水力停留时间及絮凝器对絮凝度的影响

图 9.21　平均速率梯度、水力停留时间及絮凝剂种类与絮凝度的关系(絮凝器为 2 个)

9.2.2.4 土壤中的磷

化学沉淀法除磷中磷的存在形态与土壤中磷的形态有相似处。土壤中含有铁、铝、钙等离子，可与磷结合而产生固磷作用，但该固磷速率较絮凝器内使用化学药剂的固磷速率慢。土壤固磷作用的过程为：

$$\underset{\text{土壤水}}{\mathrm{P}} \rightleftharpoons \underset{\text{土壤吸附/离子交换}}{\mathrm{P}} \rightleftharpoons \underset{\text{沉淀态}}{\mathrm{P}}$$

土壤中磷的吸附或离子交换的速率较快，可迅速达到平衡。然后被吸附或离子交换的磷将缓慢转变为可溶度较小的磷酸盐沉淀。该转变过程速率为一级反应：

$$-\mathrm{d}X_{\mathrm{p,a}}/\mathrm{d}t = K_1 X_{\mathrm{p,a}}$$

式中 $X_{\mathrm{p,a}}$是土壤中被吸附磷的浓度（mgP/kg 土壤）；K_1 是一级反应速率常数。

处于平衡态的被吸收或离子交换的磷的浓度可用吸附等温式来表达。

Langmuir 等温式为：

$$X_{\mathrm{p,a}} = BS_{\mathrm{p}}/(K_1 + S_{\mathrm{p}}) \tag{9.23}$$

Freundlich 等温式为：

$$X_{\mathrm{p,a}} = K_{\mathrm{fr}} S_{\mathrm{P}}^{1/n_{\mathrm{fr}}} \tag{9.24}$$

式中 S_{P} 是土壤液体中磷的浓度；B、K_1、K_{fr}和 n_{fr}为常数，数值与环境条件如 pH 值、氧化还原电位和土壤中金属的含量等有关。

例 9.8 土壤对废水中磷的吸附能力与水中磷含量有关。水中磷酸盐浓度为 $10\mathrm{gP/m^3}$ 时，吸附能力为 427mgP/kg 土壤；水中磷酸盐浓度为 $1\mathrm{gP/m^3}$ 时，吸附能力为 135mgP/kg 土壤。若在所研究的磷浓度范围内土壤对磷酸盐吸附符合 Freundlich 等温式，且 $n_{\mathrm{fr}}=2$，试求 K_{fr}值。若水中磷酸盐浓度为 5mgP/L 或 100mgP/L，试求磷的吸附量。

解：根据式（9.24）可得

$$427 = K_{\mathrm{fr}} \times 10^{1/2}$$

故　　　$K_{fr} = 135\ (mgP/L)^{-1/2} \times\ (mgP/kg$ 土壤)

同样根据式（9.24）得

$$135 = K_{fr} \times 1^{1/2}$$

故　　　$K_{fr} = 135\ (mgP/L)^{-1/2} \times\ (mgP/kg$ 土壤)

使用两组数据可得同样的 K_{fr}值。

因此，对于水中磷酸盐浓度为 5mg × P/L

$$X_{p,a} = 135 \times 5^{1/2} = 300\ (mgP/kg\ \text{土壤})$$

对于水中磷酸盐浓度为 100mgP/L

$$X_{p,a} = 135 \times 100^{1/2} = 1350\ (mgP/kg\ \text{土壤})$$

此处需注意，土壤对磷酸盐的最大吸附能力一般为 500mgP/kg土壤。因此土壤水中磷酸盐浓度为 100mgP/L 时，计算结果 1350mgP/kg 土壤显然有误。原因是，式（9.24）适用范围为 1～10mgP/L，同时土壤水中磷酸盐浓度不可能达到 100mgP/L。

9.2.3　除磷工艺

9.2.3.1　沉淀剂

一般使用的沉淀剂为铝盐、铁盐或钙盐，如Al^{3+} [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$]、$Fe^{3+}$ [$FeCl_3 \cdot H_2O$]、Fe^{2+} [$FeSO_4 \cdot 7H_2O$]及 Ca^{2+} [$Ca(OH)_2$/CaO]。投加的药剂一般为工业纯，其中含可溶及不可溶的杂质。

上述药剂常可混合使用，如将 Ca^{2+} 与 Fe^{2+} 混用。

聚合铁和聚合铝也可用作磷的沉淀剂。使用聚铁或聚铝可避免在系统中生成铁或铝的氢氧化物，因此可降低这些金属离子因副反应而造成的无谓消耗。

通过投加沉淀剂，可溶磷酸盐可转化为不溶磷酸盐沉淀或絮状沉淀。若沉淀为絮状，且沉降性能较差，可适当投加聚电解质来强化絮体结构，一般使用阳离子型或非离子型的聚电解质。

例 9.9　在活性污泥过程中投加硫酸亚铁进行同时沉淀。若加入量为 28gFe^{2+}/m^3，磷的沉淀量为 7.75gP/m^3，试求将 2 价铁氧化成 3 价铁所消耗的可溶氧量，并计算系统碱度的变化。

解：根据式（9.16）

$$Fe^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + \frac{1}{2}H_2O$$

可知 1gFe^{2+}消耗 0.14g 可溶氧，故单位体积水中 Fe^{2+} 消耗可溶氧量为：

$$28 \times 0.14 = 3.9 \ (gO_2/m^3)$$

系统内碱度变化涉及反应式（9.16）、式（9.12）及式（9.13）：

$$Fe^{3+} + H_2PO_4^- \longrightarrow FePO_4 + 2H^+ \tag{9.25}$$

$$Fe^{3+} + 3HCO_3^- \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3CO_2 \tag{9.26}$$

上述反应内碱度的变化分别为：

反应式	碱度变化/（eqv/molFe^{3+}）	变化原因
(9.16)	+1	H^+
(9.25)	-2	$2H^+$
(9.26)	-3	$3HCO_3^-$

式（9.25）中的 $H_2PO_4^-$ 和式（9.26）中的 CO_2 不影响碱度，因这两个组分存在时的 pH 值为 4.5。沉淀时所投加的 Fe^{2+}（摩尔质量为 56g/mol 均被氧化，即有 28÷56＝0.5molFe^{2+}/m^3 被氧化。

因磷（摩尔质量为 31g/mol）的沉淀去除量为 7.75÷31＝0.25molP/m^3，因而 Fe^{3+} 在式（9.25）中消耗量为 0.25molFe^{3+}/m^3。因 Fe^{2+} 消耗总量为 0.5molFe^{2+}/m^3，也即 0.5molFe^{3+}/m^3 被生成，故在式（9.26）中的 Fe^{3+} 消耗量为 0.5－0.25＝0.25molFe^{3+}/m^3。因而系统碱度变化为：

$$0.5 \times (+1) + 0.25 \times (-2) + 0.25 \times (-3) = -0.75(eqv/m^3)$$

对碱度为 3～7eqv/m^3 的高碱度废水，沉淀法除磷所产生的碱度变化可忽略不计，可参见表 2.10。但对缓冲能力较差的废水而言，碱度下降会对后续生物处理工艺如硝化产生影响。

9.2.3.2 处理工艺

沉淀除磷工艺中药剂的投加位置可有不同，如图 9.22 所示。各类工艺可进行组合；沉淀除磷工艺出水还可通过水塘、渗滤装置、沙滤器等做进一步处理。实际除磷工艺中可对不同流程、不同

沉淀剂进行组合，方法呈现多样性。

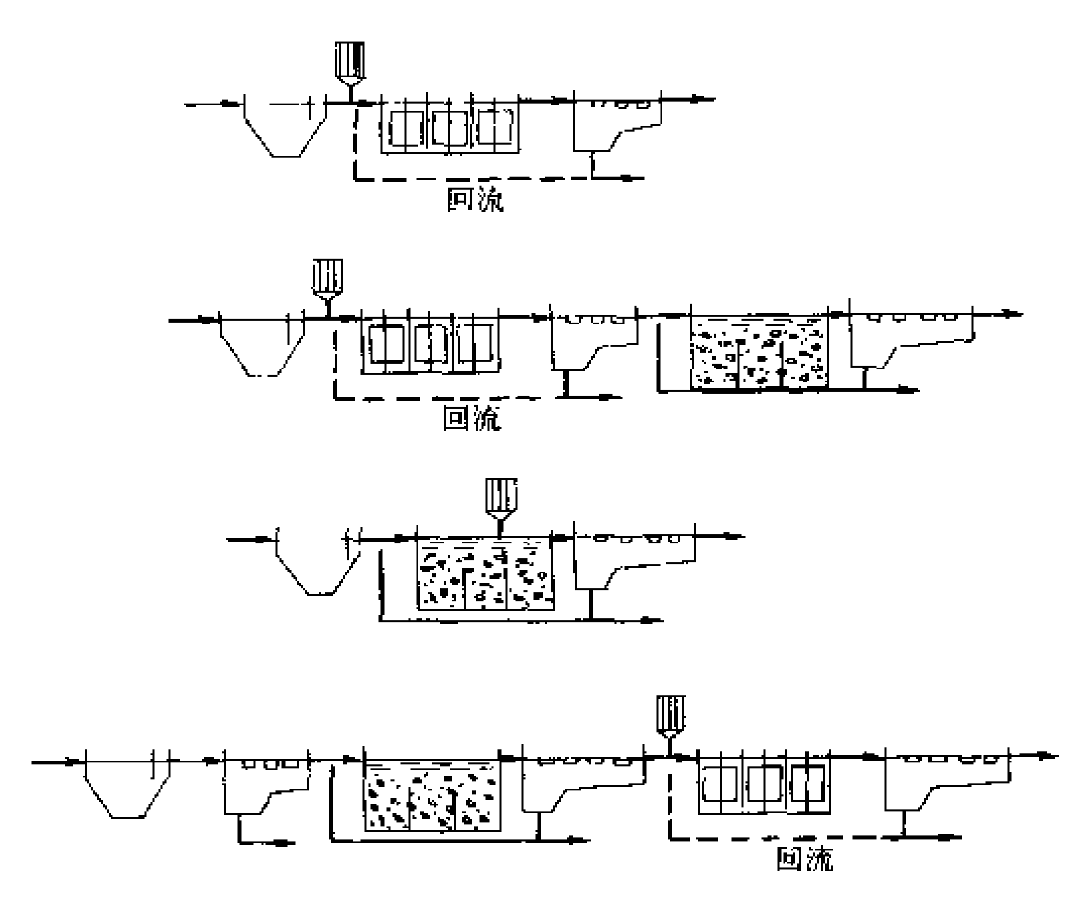


图 9.22 同时沉淀法除磷工艺流程示意图

若废水中有机物对水体可溶氧无明显消耗，可采用直接沉淀法对废水除磷。若废水中有机物需去除，则可使用预沉淀、同时沉淀或后沉淀工艺进行除磷。

(1) 直接沉淀 该工艺在个别国家使用较普遍。若废水 pH 值为 8～10，投加 Fe^{2+} 和 $Ca(OH)_2$ 可产生直接除磷作用。$Ca(OH)_2$ 也可单独使用，但此时废水 pH 值须为 11 左右，以产生较好的絮凝效果。也可使用 $Ca(OH)_2$ 加 3%～5%（体积）的海水进行直接沉淀除磷。海水中的镁可作为助凝剂，废水 pH 值可为9～10，可减少 $Ca(OH)_2$ 用量。

(2) 预沉淀 该工艺常用于防止废水生物处理出现超负荷。使用预沉淀工艺可使有机物去除率上升到 50%～70%，而无预处理工艺的机械方法有机物去除率一般仅 30%。

此工艺可与现存处理工艺相连，但省略絮凝过程。若预处理工

艺使用砂滤池，且该池处于有氧状态，则可在砂滤池中使用药剂。该工艺的缺点是污泥量较大，污泥处理处置量较大。一般可使用铁盐、铝盐或 Fe^{2+} 和 $Ca(OH)_2$ 混合物作为沉淀剂。

(3) 同时沉淀　该工艺是废水除磷常用方法。一般使用硫酸亚铁作沉淀剂，亚铁离子氧化为 3 价铁离子耗氧较少，可参见式 (9.16)。该过程消耗碱度，如式 (9.25) 和式 (9.26) 所示。对于软水，可投加石灰以增加水的碱度。沉淀剂可在沙滤器中投加，或直接加入曝气池。同时沉淀工艺中对絮凝过程无法直接控制，但是生物污泥的絮凝状况一般较好。可将同时沉淀和预沉淀、后沉淀或接触过滤结合使用。

(4) 后沉淀　后沉淀工艺一般使用铝盐作沉淀剂，磷的沉淀过程一般无有机物或颗粒物的干扰，但污泥量大，且脱水较难。

(5) 接触过滤　若要求处理过程出水的含磷量很低，则可使用接触过滤中进行后处理，如图 9.23 所示。

接触过滤池为一快滤池，沉淀剂投加到进水中。进水中可溶磷主要被吸附在水中颗粒物上，在接触过滤中可被截获而去除。为了防止过滤时间过短，可使用双介质滤池，塑料介质在上，砂粒介质在下。塑料介质的孔隙较大，因此使用塑料介质与和砂粒介质的滤池比传统砂滤池能承受较大体积的污泥。

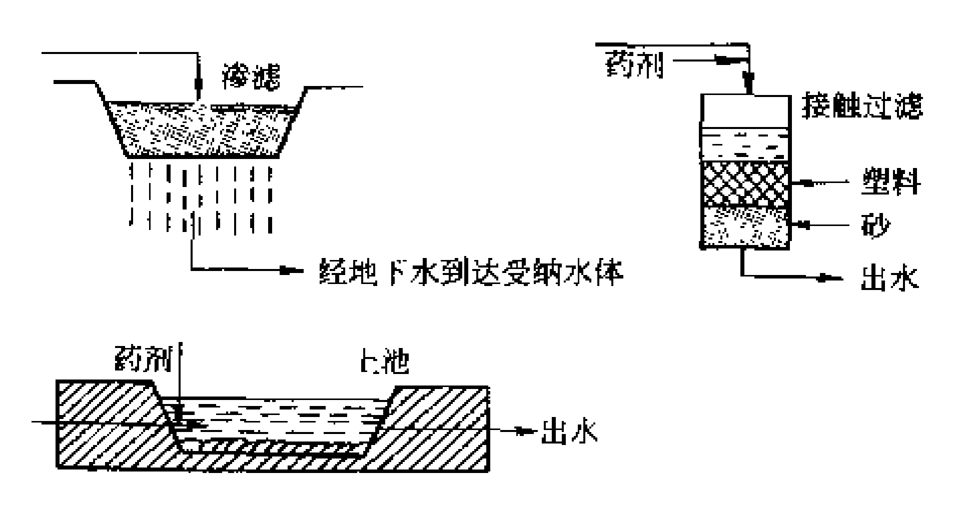


图 9.23　废水后处理以进一步降低出水磷浓度

(6) 池塘　该工艺可用于废水沉淀除磷，效能与池塘大小及药

剂剂量有关。图9.23所示土质池塘可用作磷絮体的沉淀池。较大的池塘常有藻类生长，因而不宜在池塘进水中投加药剂。可另外设置沉淀池，投加药剂时藻类沉淀，避免池塘出水中含藻类物质。可以使用铁盐或铝盐作沉淀剂。池塘底部的化学污泥须定期清理。

(7) 渗滤　该工艺有广泛应用（图9.23）。土壤有固定磷酸盐的容量。使用土壤去除废水中的磷时，废水须经预处理，以去除水中颗物粒和大部分有机物。池塘为间歇式运行，两个工作周期间须有1～2周恢复时间。此时池被抽干，上层土壤表面有机物可被空气氧化，以防因有机物上微生物的生长使池底土壤板结。

9.2.4　工艺设计

9.2.4.1　化学沉淀

化学沉淀除磷可根据总磷或可溶态磷加悬浮态磷进行工艺设计。基于总磷的设计比较简单；基于可溶态磷加悬浮态磷的设计较符合实际。

(1) 基于总磷　若已知对出水中总磷浓度的要求，则可根据总磷浓度对该沉淀除磷过程进行设计。实现出水既定总磷浓度的工艺方法可见表9.2，该表也列出了相关金属离子剂量和pH值的设计要求。

出水总磷含量与沉淀剂的剂量有关。图9.24显示使用同时沉淀工艺时出水总磷含量与沉淀剂剂量的关系。表9.3和表9.4显示在双介质接触过滤工艺中铁盐及铝盐剂量与出水总磷的关系。

表9.2　获得既定总磷浓度的工艺

出水总磷浓度/(gP/m^3)	工艺与参数(MR＝金属离子摩尔数/进水总磷摩尔数)
2～3	生物除磷
	同时沉淀(Fe^{2+}或Al^{3+},MR＝0.8)
	预沉淀(Al^{3+},MR＝1)
1～2	同时沉淀(Fe^{2+}或Al^{3+},MR＝1)
	预沉淀[Ca^{2+}＋Fe^{2+},pH＝8～9,MR(Fe)＝1]
	直接沉淀(Ca^{2+},pH＝10～11)
	直接沉淀(Al^{3+},MR＝1.5)
	后沉淀[Al^{3+},pH＝6.5～7.2,MR(Fe)＝1]

续表

出水总磷浓度/(gP/m^3)	工艺与参数(MR=金属离子摩尔数/进水总磷摩尔数)
0.5~1	同时沉淀(Fe^{2+}或Al^{3+},MR=1.5) 同时沉淀+预沉淀或池塘(Fe^{2+}或Al^{3+},MR=1.5) 后沉淀(Al^{3+},pH=5.5~6.5,MR=2) 直接沉淀(Ca^{2+},pH=10~11)+海水 预沉淀[Ca^{2+}+Fe^{2+},pH=9~10,MR(Fe)=1.5]
0.3~0.5	同时沉淀(Fe^{2+}或Al^{3+})+接触过滤(Fe^{2+}或Fe^{3+}),两个工艺中MR均为2 后沉淀(Al^{3+},pH=5.5~6.0,MR=2)+接触过滤(Fe^{3+},MR=2)

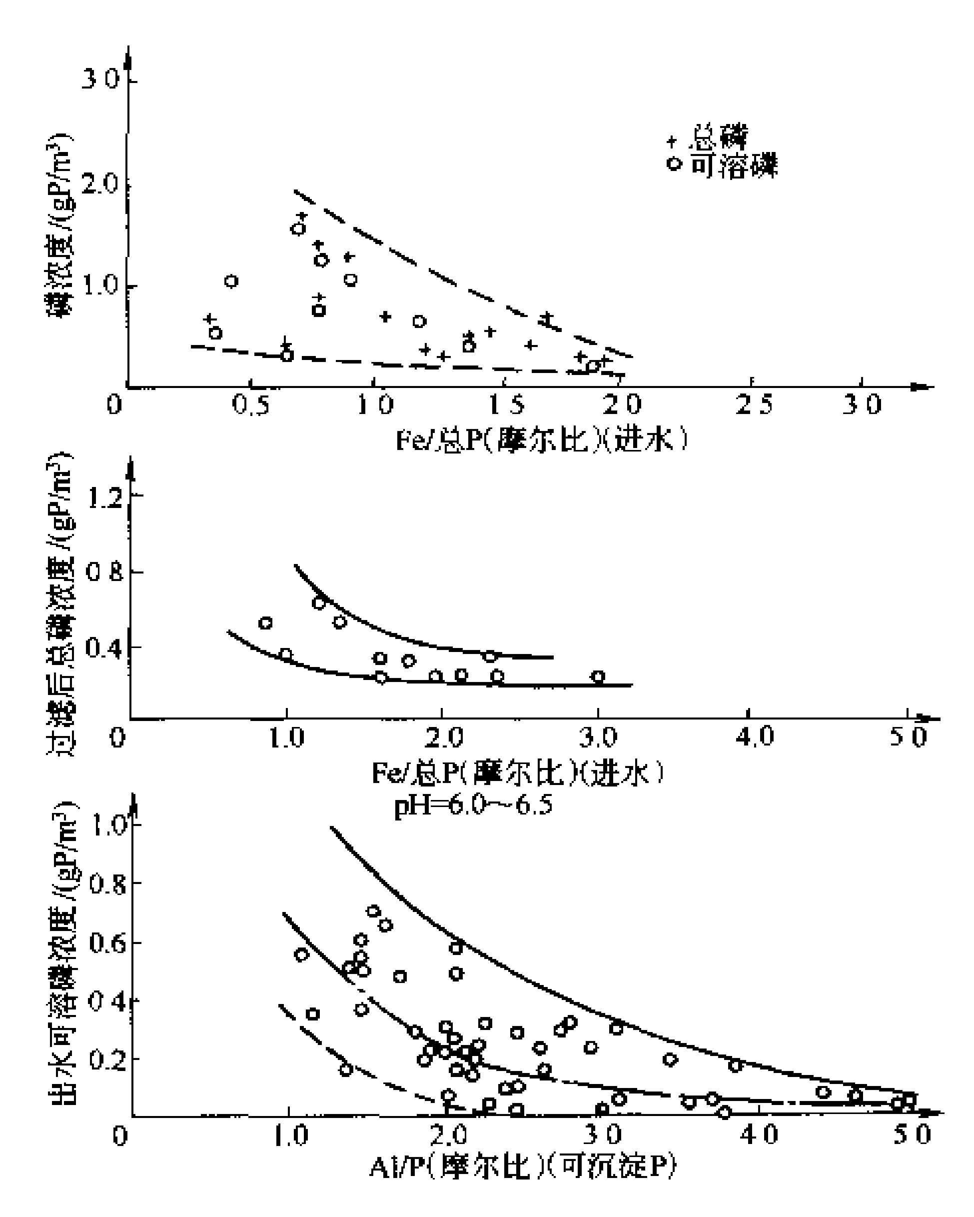


图9.24 同时沉淀工艺中出水总磷含量与沉淀剂剂量的关系

表 9.3 加 Fe^{2+}，Fe^{3+} 或 Al^{3+} 预沉淀接触过滤除磷

（进水为 Fe^{2+}、同时沉淀工艺的出水）

沉淀剂	Me/进水可溶P 摩尔比	进水		出水（pH=7）		Mole 去除率
		总 P /(gP/m^3)	$PO_4^{3-}-P$ /(gP/m^3)	总 P /(gP/m^3)	$PO_4^{3-}-P$ /(gP/m^3)	($\Delta P_{可溶}/Me$)
Fe^{3+}	0.8	0.64	0.40	0.31	0.25	0.46
Fe^{3+}	1.1	0.40	0.29	0.24	0.16	0.40
Fe^{3+}	1.1	1.73	1.22	0.90	0.65	0.42
Fe^{2+}	1.2	3.87	3.30	1.71	1.55	0.44
Fe^{2+}	1.2	—	0.76	—	0.33	0.47
Fe^{2+}	5.5	—	0.72	—	0.22	0.13
Al^{3+}	0.3	—	1.61	—	1.23	0.79
Al^{3+}	1.1	—	1.70	—	0.83	0.47
Al^{3+}	1.4	—	1.14	—	0.34	0.50
Al^{3+}	6.9	—	0.22	—	0.05	0.11
Al^{3+}	7.7	0.58	0.27	0.19	0.05	0.11

表 9.4 Fe^{2+} 同时沉淀及接触过滤工艺出水数据

工艺	悬浮固体/(gSS/m^3)	悬浮态 P/(gP/m^3)
同时沉淀出水（接触过滤进水）	10±3	0.44±0.18
接触过滤出水	6±3	0.21±0.09

（2）基于可溶及悬浮态磷 总磷 C_P 等于可溶磷 S_P 与悬浮磷 X_P 之和：

$$C_P = S_P + X_P \quad (9.27)$$

化学沉淀后可溶磷浓度的理论计算有一定难度，因此可使用化学沉淀除磷过程的实际测量数值。一般可假定水中磷的浓度仅与工艺中金属/磷的摩尔比有关，而不考虑 pH 值、钙离子或碱度的影响。不同沉淀除磷工艺出水可溶磷与金属剂量、pH 值、钙离子浓度和碱度之间的关系可见图 9.25～图 9.27。

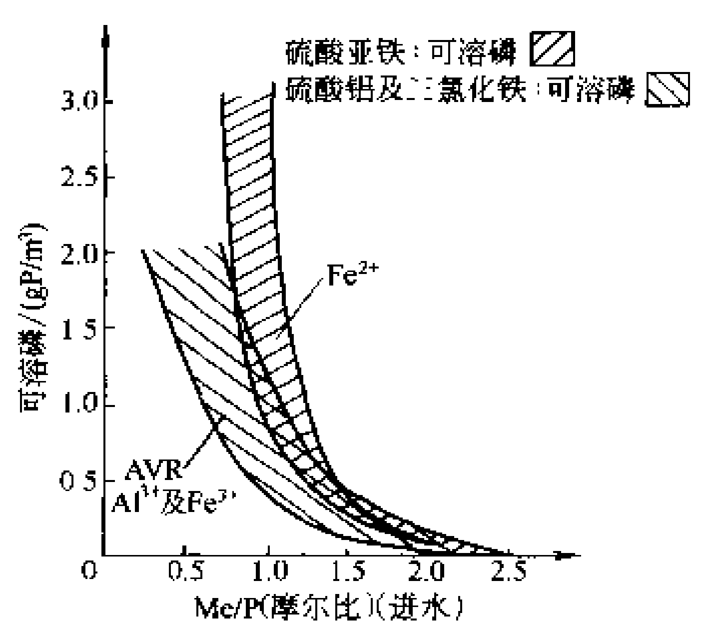


图 9.25 同时沉淀除磷出水可溶磷的浓度

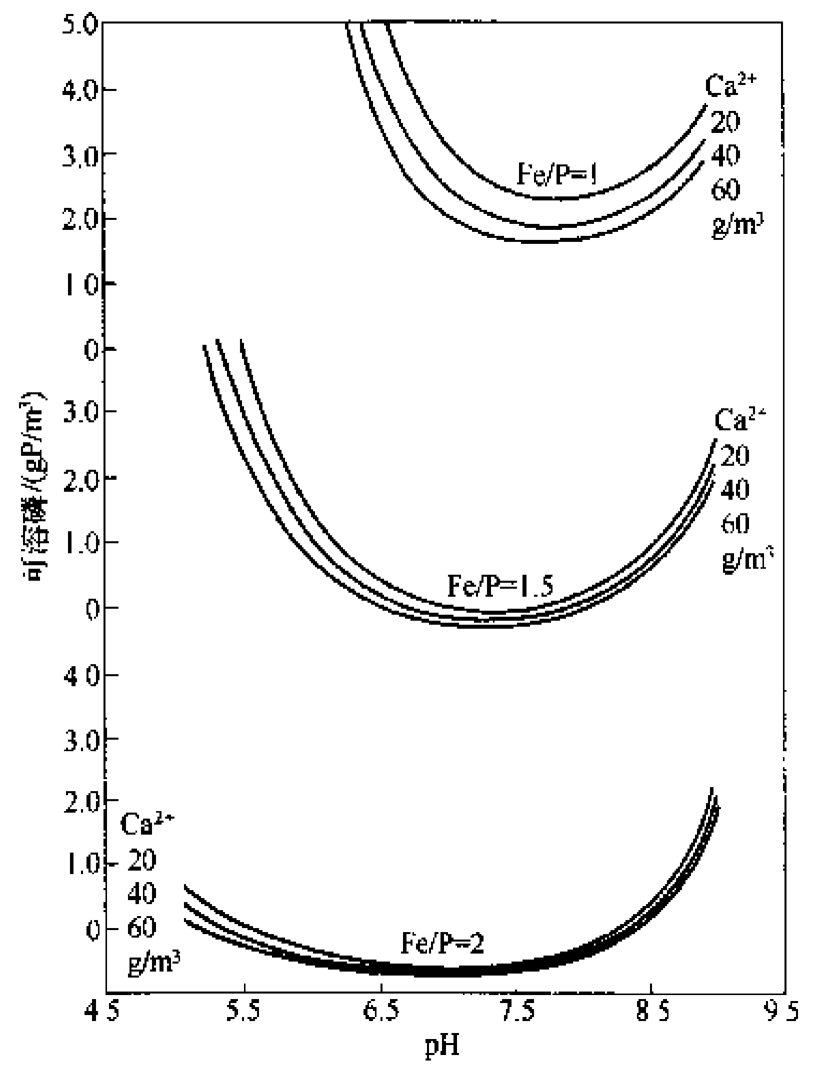


图 9.26 Fe^{2+} 同时沉淀过程出水可溶磷浓度与 pH 值和钙离子浓度的关系

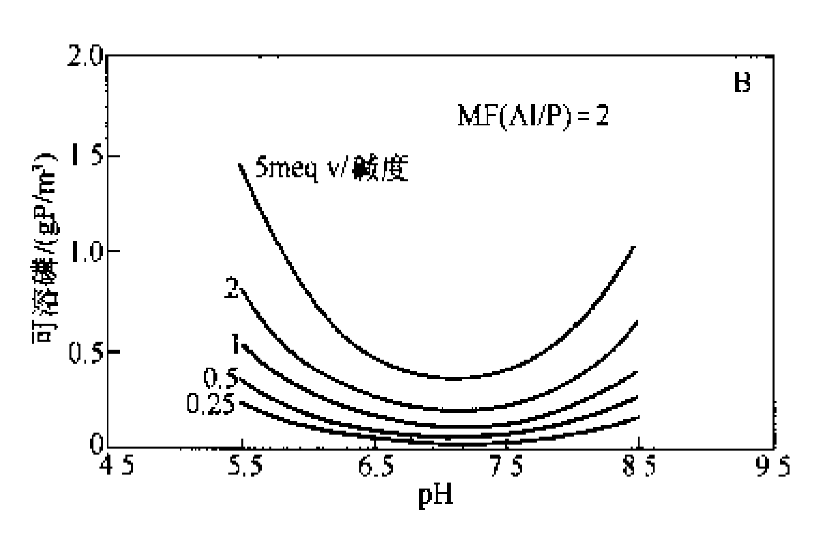


图 9.27 Al^{3+} 后沉淀出水可溶磷浓度与 pH 值和碱度的关系

出水悬浮态磷的含量 X_P，取决于絮凝过程和沉淀过程。絮凝工艺可根据表 9.5 中的数据进行设计。

表 9.5　平均速率梯度 G 和总水力停留时间 θ

沉　淀　剂	G/s^{-1}			θ/min
	絮凝器 1	絮凝器 2	絮凝器 3	
Al^{3+}	40～50	15～25	10	40
$Ca(OH)_2$	30～40	15～20	10	20
$Fe^{2+}+Ca(OH)_2$	25～35	10～20	10	20
Al^{3+} + 聚合物	50～70	30～40	10	30

沉淀池出水中悬浮固体的浓度不仅与絮凝过程有关，同时也与沉淀池的构造及絮体的性质有关。根据出水悬浮固体浓度数据及悬浮固体中磷含量数据（见表 9.6），可计算出水中悬浮态磷的浓度 X_P。悬浮固体中磷的含量可通过例 9.5 所示污泥平衡计算法来确定。

表 9.6　沉淀池出水中悬浮固体浓度和悬浮固体中磷含量的经验数据

工艺类型	SS/ (g/m^3)	SS 中的 P/%
预沉淀(初沉池出水)	30～50	2～3
预沉淀(二沉池出水)	10～20	1～2
同时沉淀	10～20	2～4
后沉淀	5～10	10～20
接触过滤	3～8	2～4
同时沉淀接池塘	5～10	2～4
生物除磷	10～20	2～4

例 9.10　用三氯化铁同时沉淀以去除市政废水（1200m^3/d）中的磷，进水含磷为 13gP/m^3，已知出水允许含 15gSS/m^3，SS 含磷量为 3%。若出水磷含量需降为 1.5gP/m^3，试求同时沉淀工艺中需投加的铁盐量。

解：根据已知条件，可知悬浮磷的含量为 $X_P=15\times0.03=0.45$gP/m^3。根据式（9.27）可计算出水中所允许的可溶磷含量 $S_P=C_P-X_P=1.5-0.45=1.05$gP/$m^3$。

由图 9.25 可知，若 $S_P = 1.05$，则 Fe^{3+}/P 摩尔比须为 0.7～1.2。现取值为 1.1，即 $1molFe^{3+} = 1.1molP$。磷的摩尔质量为 31g/mol，故需投加铁的浓度为$1.1 \times (13 \div 31) = 0.46molFe^{3+}/m^3$。

三氯化铁的摩尔质量为 162.5g/mol，质量浓度为 $0.46 \times 162.5 = 75gFeCl_3/m^3$。若工业纯三氯化铁含量为 32%，则需投加 $75 \div 0.32 = 234gFeCl_3/m^3$。

9.2.4.2 土壤中的磷

土壤对磷的吸附容量一般用最大吸附容量 $X_{P,a,max}$表示，有时用土壤水中一定磷浓度（如 $5gP/m^3$）时的吸附容量表示。

不同土壤对磷的吸附容量有很大的不同，砂质土的最大吸附容量约 20mgP/kg，而粘土可达 500mgP/kg。

表 9.7 列出了 35 种表层土壤对磷吸附容量的平均值。同时给出了阳离子交换容量即 CEC 值，CEC 值表示土壤结合阳离子（如 NH_4^+，K^+，Ca^{2+}，Fe^{3+}，Al^{3+}）的能力。

若仅考虑土壤中磷的物理吸附或离子交换，而不考虑被吸附或离子交换的磷与土壤物质产生的化学结合，则此时获得的土壤吸附容量值偏低。磷在土壤中的质量守恒模型应包含化学结合作用，但确定化学结合的机理及动力学模型有不少困难。

表 9.7 土壤最大磷吸附容量和一定磷浓度时的吸附容量

深度 /cm	土壤密度 /(g/cm^3)	$X_{P,a,max}$ /(mgP/kg)	$X_{P,a}$(磷浓度 $5gP/m^3$ 时)/(mgP/kg)	CEC /(meqv/100g)
15	1.3	457	305	18.7
70	1.6	429	334	8.8
94	1.7	189	122	6.5

例 9.11 利用池塘处理含磷废水。已知池塘内有 $180m^3$ 土壤，密度为 1.7kg/L，最大磷吸附容量 $X_{P,a,max}$为 110mgP/kg。废水含磷量为 $11gP/m^3$，日处理 $10m^3$，出水含磷须低于 $2gP/m^3$。试求完成最大磷吸附容量所需时间。

解：日吸附量为 $10\times(11-2)=90$gP/d，最大磷吸附量为 $180\times1700\times0.110=33660$gP，因而需时为 $33660\div90=374$d。

由此可见，若吸附作用是水中除磷的惟一机制，则该工艺运行约 1 年后即告停止。由于土壤在池中会发生沉淀，完成最大磷吸附量所需时间要长得多。

9.2.5 工艺操作

9.2.5.1 安全

沉淀剂或有酸性（如 Fe^{3+}，Fe^{2+} 和 Al^{3+}），或有碱性［如 $Ca(OH)_2/CaO$］,因而操作时应注意安全。$Ca(OH)_2$ 和 CaO 粉末会形成飞尘，应使用封闭称量系统。

9.2.5.2 机械

铁盐和铝盐会腐蚀金属，因此沉淀剂的储运应使用塑料管道和容器，同时须避免管道堵塞。工业纯沉淀剂含有一定量不可溶杂质（如硫酸铝内含氧化铝），有可能堵塞管道、阀门或磨损泵。

9.2.5.3 测量

在化学沉淀系统中 pH 值的测量至关重要。但 pH 值电极在废水中会被污染，表面覆盖沉淀物，导致测量误差，引起投加剂量出差错。测量电导率、浊度、溶解氧时也会产生探头表面污染问题。

9.2.5.4 过程

过程问题指沉淀处理过程出水含磷量是否达标。可分别对可溶态磷与悬浮态磷进行考察。

在用铁盐（如 Fe^{2+}）进行同时沉淀时，若曝气池供氧不足或过量，均会引起沉淀除磷出现问题。

若进入曝气池的废水有机物含量过高，会导致溶解氧消耗过量，形成局部厌氧环境，会将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}，在一定钙离子浓度下还会发生磷沉淀的部分再溶解。pH 值为 7 左右或略低时，易发生磷沉淀的再溶解。

若曝气池供氧过量，会产生过多湍流与紊动，使微生物-化学沉淀絮体难以形成或遭到破坏，使出水悬浮磷含量上升。由表 9.5 和图 9.26 可知，絮体生成的最佳平均速率梯度 G 为 $10\sim50s^{-1}$。

因活性污泥过程曝气池的 G 值一般为 $100 \sim 200 s^{-1}$，因而应尽可能用细泡曝气器取代粗泡曝气器。

在用 Fe^{2+} 同时沉淀时，在中等有机负荷下，即 $B_X = 0.2 \sim 0.4$kgBOD/(kgSS·d)时，微生物（放线菌）的生长会产生大量泡沫，影响磷沉淀的沉降分离。在低有机负荷下不会出现该问题。

当使用 Al^{3+} 时，在厌氧条件下不会发生磷的再溶解问题。

在低剂量即摩尔比大约为 1 时进行同时沉淀除磷，需注意对 pH 值的控制。

用低剂量铁盐和铝盐进行后沉淀和接触过滤除磷中，需注意水中碱度的影响。为了维持较低的碱度，使磷酸盐浓度较低，水中须加入酸，如硫酸、盐酸或沉淀剂（本身是酸），也可通过在过程中添加硝化作用来消耗碱度。

降低磷酸盐浓度的另外一个方法是将后沉淀工艺的化学污泥回流到生物处理过程中。将同时沉淀和后沉淀工艺相结合的目的是利用后沉淀污泥对磷的结合容量，因为同时沉淀污泥中磷酸盐的浓度比后沉淀污泥高。

后沉淀也可导致悬浮态磷过量的问题，原因是絮凝 G 值非最优。可优化过程 G 值，或投加聚电解质以强化絮体强度（参见图 9.26）。二沉池的化学污泥也可回流到絮凝池中（参见图 9.27），从而增加絮体体积分数 Φ。

10 废水厌氧处理

废水厌氧处理不同于污泥厌氧处理。在废水厌氧处理中，废水中存在高浓可溶有机物。在去除这些高浓可溶有机物时，废水中可溶基质须与厌氧微生物有良好混合，并维持一段时间。因此，厌氧废水处理中水力停留时间与污泥泥龄之间有较大差别，而厌氧污泥处理的水力停留时间与污泥泥龄之间差别很小。

废水厌氧处理始于1929年，用于处理酵母生产废水，但以后发展比较缓慢。到1980年出现UASB（上流式厌氧污泥床）以后，废水的厌氧处理开始较快发展。

废水厌氧处理的运行费用较低，过程中可产生甲烷，具经济价值。用好氧氧化法处理高浓有机废水的费用很高，而用厌氧处理则费用较低。若待处理的废水含热量，则可缩小厌氧反应器的体积。在厌氧反应器内可维持较高的微生物浓度，相应可缩小反应器体积。

废水厌氧处理目前主要用于处理工业废水，在处理城市污水方面应用较少，原因是厌氧处理工业废水可去除大量有机物，但不能去废氮、磷等营养物质，出水水质达不到排放标准，废水还须做好氧处理。因此，厌氧过程一般用作工业废水的预处理，出水还需使用其他工艺做进一步处理。

10.1 质量平衡

图10.1为废水厌氧处理流程示意图。若已知其中所涉及的具体过程及其动力学，则可写出厌氧处理工艺的物料平衡。表10.1为经简化的废水厌氧处理过程模型参数矩阵。表10.2所示的过程模型更简单，假定过程的有机负荷不变，仅涉及厌氧过程中的控制步骤即甲烷产生。原因是在厌

图10.1 废水厌氧处理流程示意图

表 10.1 厌氧过程模型矩阵

过程 j	组分 i								过程速率 ρ_j/[ML^{-3}T^{-1}]
	S_S	$X_{B,M}$	X_S	X_I	$X_{b,S}$	S_{HAc}	S_{CH_4}	S_{ALK}	
1. 有机碳水解	1		-1						$k_{hX}\{(X_S/X_{B,S})/[k_X+(X_S/X_{B,X})]\}X_{B,S}$
2. 酸产生	$-1/Y_{max,S}$				1	$(1-Y_{max,S})/Y_{max,S}$		$-5.9/Y_{max,S}$	$\mu_{max,S}[S_S/(K_{S,S}+S_S)]X_{B,S}$
3. 甲烷产生		1				$-1/Y_{max,M}$	$(1-Y_{max,M})/Y_{max,M}$	$5.8/Y_{max,M}$	$\mu_{max,M}[S_{HAc}/(K_{S,M}+S_{HAc})]X_{B,M}$
4. 产酸菌衰减			$1-f_{XB,XI}$	$f_{XB,XI}$	-1				$b_{H,S}X_{B,S}$
5. 产甲烷菌衰减		-1	$1-f_{XB,XI}$	$f_{XB,XI}$					$b_{H,M}X_{B,M}$
表观转化速率/[ML^{-3}T^{-1}]	$r_i=\sum_j v_{ij}\rho_j$								
化学计量系数：$Y_{max,S}$，$Y_{max,M}$，$f_{XB,XI}$	易降解有机物/[M(COD)L^{-3}]	产甲烷菌/[M(COD)L^{-3}]	缓慢生物降解基质/[M(COD)L^{-3}]	惰性悬浮有机碳/[M(COD)L^{-3}]	产酸菌/[M(COD)L^{-3}]	乙酸浓度/[M(COD)L^{-3}]	甲烷/[M(COD)L^{-3}]	碱度/[(eqv)L^{-3}]	动力学参数：$\mu_{max,M}$，$\mu_{max,S}$，$K_{S,S}$，$K_{S,M}$，$K_{h,X}$，K_X，K_{NH}，$b_{H,S}$，$b_{H,M}$

氧废水处理中 COD 的去除基本上仅与甲烷产生有关。若在厌氧处理之后再设置悬浮颗粒去除工艺（如沉淀），则还可去除废水中残余的颗粒 COD。

表 10.2　厌氧过程简化模型矩阵

过程 j	组分 i			过程速率 $r_{V,X}$
	X_B	C_S	S_{CH_4}	
甲烷产生	1	$-1/Y_{max}$	$(1-Y_{max})/Y_{max}$	$\mu_{max}[C_S/(K_S+C_S)]X_B$
说　明	微生物浓度 /[M(COD)M⁻³]	有机物浓度 /[M(COD)M⁻³]	甲烷浓度 /[M(COD)M⁻³]	

根据图 10.1 的符号，反应器内 COD 的物料平衡为：

$$Q_1C_1 - r_{V,X}V_2 = Q_3C_3$$

式中

$$r_{V,X} = [(1-Y_{max})/Y_{max}]\mu_{max}[C_S/(C_S+K_S)]X_B$$

甲烷产量相当于废水中去除的 COD 量，为 $r_{V,X}V_2$。

10.1.1　悬浮工艺

在悬浮厌氧处理工艺设计中污泥泥龄为重要参数，目的是确保生长缓慢的甲烷菌在反应器内的存活。

表观甲烷菌净生长率（μ_{obs}）可见表 10.1，计算值为：

$$\mu_{obs,M,net}X_{B,M} = \mu_{max,M}\cdot\frac{S_{HAc}}{S_{HAc}+K_{S,M}}\cdot X_{B,M} - b_{H,M}X_{B,M}$$

因此图 10.2 所示工艺的甲烷物料平衡为：

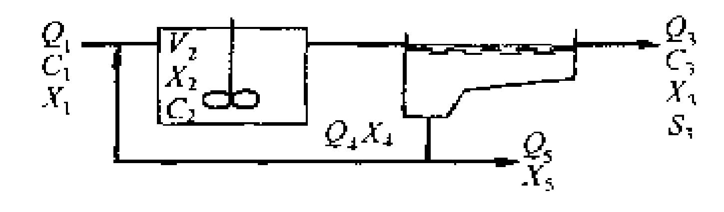


图 10.2　厌氧悬浮处理工艺示意图

$$Q_1X_{B,M,1} + \mu_{obs,M,net}X_{B,M,2}V_2 = Q_3X_{B,M,3} + Q_5X_{B,M,5}$$

进水一般无甲烷菌，$Q_1X_{B,M,1}=0$。因污泥产量 $F_{SP}=Q_3X_{B,M,3}+$

$Q_5X_{B,M,5}$［见式(5.2)］，污泥质量 $M_X = X_{B,M,2}V_2$［见式(5.5)］，泥龄为 $\theta_{X,M}$［见式(5.9)］，可得：

$$\theta_{X,M} = 1/\mu_{obs,M,net} \quad (10.1)$$

图 10.3 显示废水厌氧处理中泥龄与温度的关系。厌氧反应器容积可根据式（10.2）计算：

$$V_2 = \frac{\theta_{X,M}F_{SP}}{X_{B,M,2}} \quad (10.2)$$

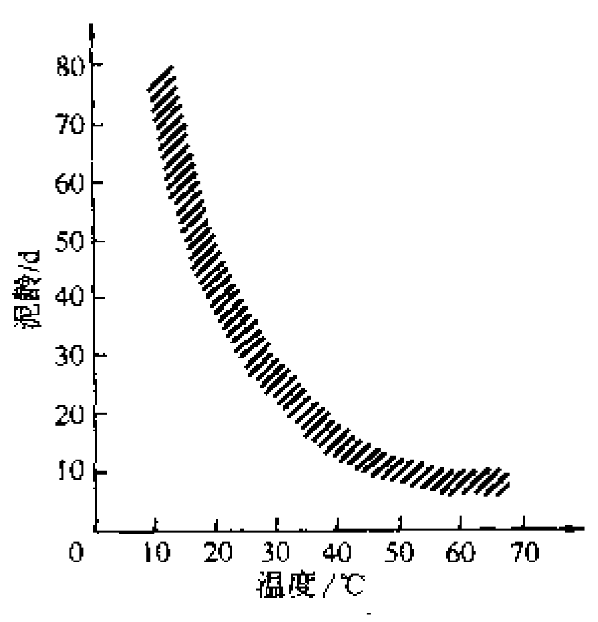


图 10.3 废水厌氧处理中泥龄与温度的关系

例 10.1 用悬浮污泥厌氧接触过程处理制糖工业废水。已知 30℃ 时产甲烷菌净增长速率常数为 $0.05d^{-1}$，试求污泥泥龄。

解： 由式（10.1）可得

$$\theta_{X,M} = 1/\mu_{obs,M,net} = 1 \div 0.05 = 20\ (d)$$

从图 10.3 可估计污泥泥龄为 20～28 天，因此计算值在通常厌氧悬浮泥龄范围的低端。

若温度为 55℃，则根据图 10.3 可知泥龄为 6～12 天。若 55℃ 时产甲烷菌生长速率常数与 30℃ 时相同，则 55℃ 时厌氧污泥泥龄为 6 天。

10.1.2 生物膜工艺

废水中 COD 的质量守恒为：

$$Q_1C_1 - r_{A,M}A_{2*} = Q_3C_3 \quad (10.3)$$

在生物膜中和在液相中的反应速率 $r_{A,M}$ 可以认为是零级反应：

$$r_{A,M} = k_{ovf,M}L$$

若生物膜的容积为 $A_{2*}L_2$（L_2 为膜厚），膜中微生物浓度为 $X_{B,F,2}$，可得：

$$r_{A,M}A_{2*} = r_{X,M}X_{B,f,2}L_2A_{2*} = r_{X,M}X_{B,2}V_2$$

式中 $X_{B,2}$ 为厌氧反应器中微生物的容积浓度。代入式（10.3）

可得：

$$Q_1C_1 - r_{X,M}X_{B,f,2}L_2A_{2*} = Q_3C_3 \qquad (10.4)$$

在生物膜中微生物的浓度 $X_{B,f,2}$可以很高（10～50kgCOD/m^3），与反应器内浓度 X_2 相比也很高。

10.2 厌氧过程工艺

与其他生物过程类似，厌氧过程也可分为悬浮工艺和生物膜工艺。厌氧过程一般用于处理高浓度废水，含固量有时较高。此时废水需进行预处理，进行固液分离。

10.2.1 废水预处理

预处理方法有隔栅、沉淀、气浮、膜过滤，或几种方法的结合，如将沉淀和膜过滤结合使用。

图 10.4 为两个分离式厌氧反应器流程示意图，适用于处理含固量较高废水的厌氧处理。污泥可在传统消化池中分离，而可溶有机物可用不同工艺处理。

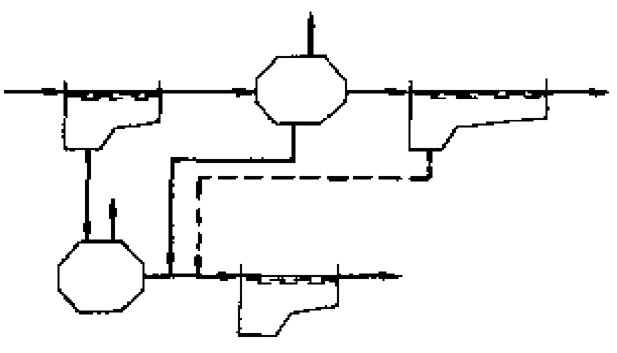


图 10.4 两个分离式厌氧反应器流程示意图

膜过滤可用于提高低浓度废水（如生活污水）的浓度，或直接用于高浓度废水（如工业废水）的处理。

10.2.2 悬浮污泥工艺

厌氧悬浮工艺与活性污泥工艺类似，厌氧反应器内的污泥可通过机械进行搅拌，也可通过厌氧产气过程及废水输入湍流进行搅拌。

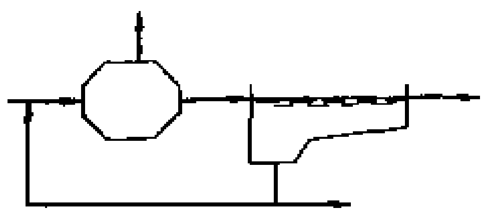


图 10.5 传统厌氧接触工艺示意图

传统厌氧工艺为接触工艺，如图 10.5 所示。圆柱状厌氧生物反应器高为 5～10m，污泥分离通过沉淀或斜板沉淀进行，有时须先进行污泥脱气或冷冻，见图 10.6。污泥脱气可防止污泥上浮，或仅能延缓污泥上浮的时间，因脱气后污泥仍可能产生一定量甲烷气。污泥脱气可通过机械搅拌或水力冲击的方法进行，也可通过减

压真空脱气。污泥冷冻可暂时终止污泥中的厌氧过程，在一段时间内阻止新气泡的产生。

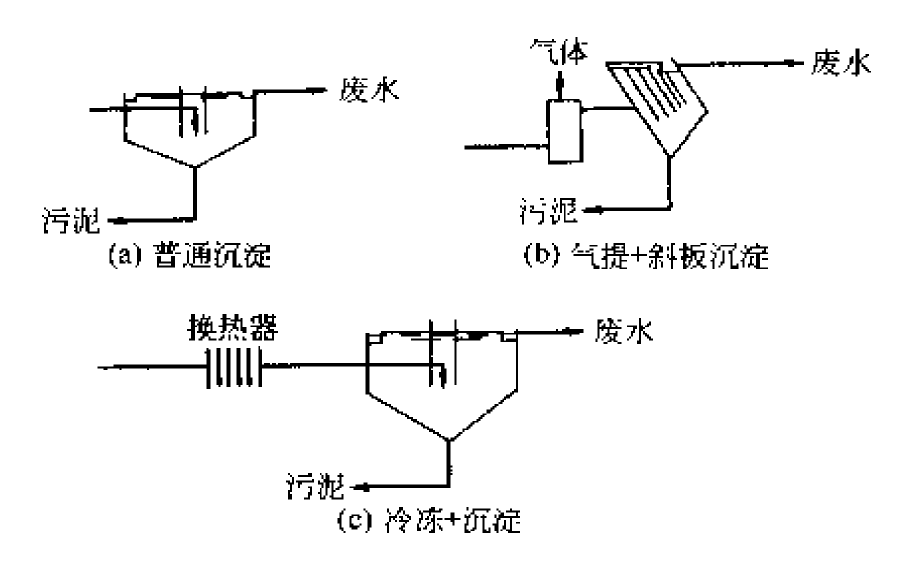


图 10.6 厌氧工艺污泥分离方法示意图

厌氧接触是废水厌氧处理的传统工艺，目前开发的一种新型厌氧接触工艺是上流式污泥床反应器(UASB)，如图 10.7 所示。该工艺包括一个上流式厌氧反应器及一个沉淀池。若厌氧生物反应器工作正常，且废水有机物易降解，则厌氧微生物的菌团为球状颗粒。这些球粒状菌团会保持稳定，而一般微生物絮体会经历不断的破碎与絮凝过程。球粒状厌氧菌团内厌氧菌浓度较高，密度较大，因而厌氧反应器的容积去除率较高。厌氧菌团颗粒的沉淀速率大于反应器内水流的上流速率，因而反应器下部的菌团浓度较高，使进入反应器的原始废水能与较高浓度的厌氧菌团颗粒作用，提高了反应器的效率。在 UASB 中污泥浓度可达传统接触工艺的 2 倍，为5～15kg/m^3（7～20kgCOD/m^3）。使用 UASB 工艺须注意废水进入反应器及气水分离的流体力学方面的问题。目前 UASB 在厌氧处理工艺中已广泛采用。

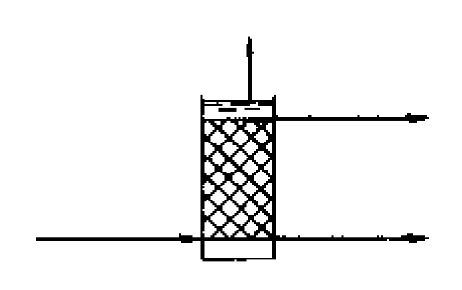


图 10.7 上流式污泥床反应器(UASB)流程示意图

10.2.3 厌氧过滤工艺

厌氧过滤工艺与其他生物膜工艺类似，废水颗粒物含量须较

低，否则会堵塞滤池。废水进水悬浮颗粒含量低，同时厌氧过程污泥产率也较低，则出水中悬浮颗粒含量也会很低。因此厌氧过滤工艺不设后续沉淀工序。同时，厌氧过滤经常被用于废水预处理，滤池出水须进一步处理，因此厌氧滤池后无沉淀工序。

在厌氧滤池中，包括固定床滤池与生物转盘，都有一定量厌氧菌处于悬浮态。固定床厌氧滤池使用较多，其中滤料一般为塑料，如图 10.8 所示。

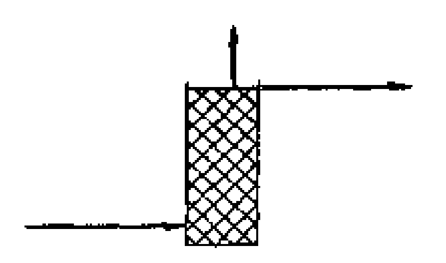


图 10.8 固定床厌氧滤池示意图

图10.9也为厌氧过滤工艺，但使用较少。在流态化滤池中，

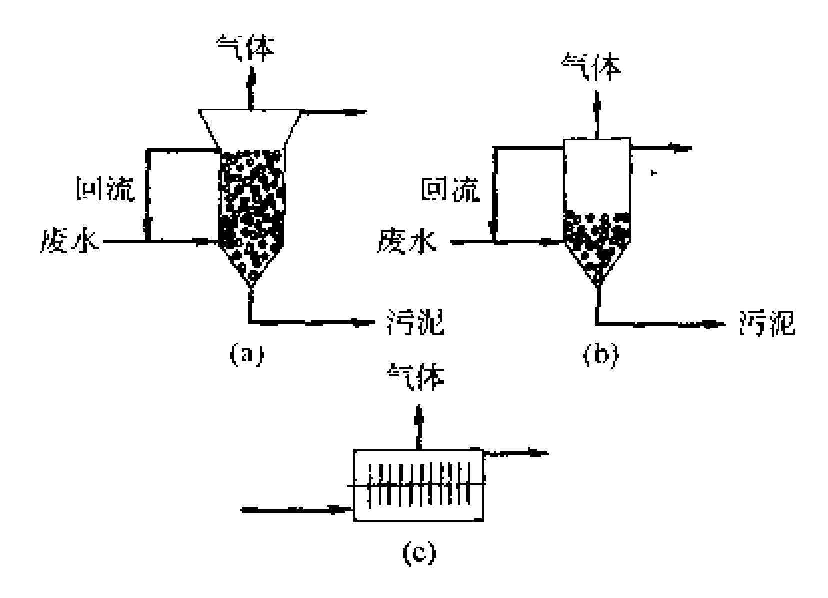


图 10.9 若干厌氧过滤工艺示意图

(a) 流化床；(b) 膨胀滤池；(c) 生物转盘

滤料一般为砂料。在流态化滤池或膨胀床滤池中回流量较大，以保持滤料的运动。流态化工艺本身存在一些流体力学问题，这些问题在厌氧过滤中表现较突出，因厌氧过程产生的气泡会妨碍滤床上部水与颗粒物的分离。厌氧过程产生的气泡也可能会出现在生物膜和滤料表面之间，造成生物膜脱落。

在流态化滤床中，因滤床膨胀，滤料会相互摩擦，使滤料表面厌氧生物膜不断更新。在厌氧生物转盘中，生物膜的厚度可由盘的旋转速度来控制。

10.2.4 厌氧工艺流程

图 10.10 为厌氧处理工艺流程示意图。该流程的优点是可稳定剩余污泥，使污泥可直接进行浓缩和脱水。该流程包括有机物水解与甲烷产生两部分。该流程目前使用还较少。在厌氧处理过程之前，废水须进行预处理。

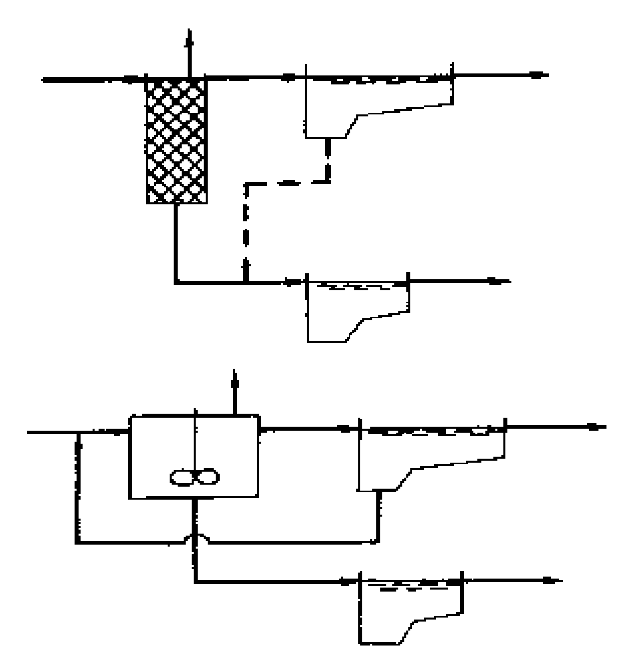


图 10.10 厌氧处理工艺流程示意图

10.3 厌氧工艺设计

厌氧工艺设计目前还处于发展之中，其中厌氧过滤工艺的工作原理还有待深入研究。在设计厌氧反应工艺时，一般以可降解有机物的去除率为基础。有机物的厌氧反应去除率不可能大于 50%，因产甲烷菌生长缓慢，有机物须先水解为短链脂肪酸才可被产甲烷菌同化，因此厌氧过程只能承受较低的有机负荷。为了避免发生对产甲烷过程的抑制作用，脂肪酸会进一步转化，因此厌氧过程不会在形成中间产物后即告停顿。

厌氧工艺设计的目标之一是确保产甲烷菌的存活。厌氧过程的工艺温度一般为 35℃左右，有的采用低温工艺（15～25℃），但嗜热工艺（50～60℃）很少采用。

10.3.1 悬浮工艺设计

一般以反应器的 COD 容积负荷、COD 污泥负荷或泥龄为基础。

10.3.1.1 容积负荷

反应器的容积负荷 $B_{V,COD}$定义为：

$$B_{V,COD}=Q_1C_{COD,1}/V_2$$

式中 $C_{COD,1}$为可生物降解的有机物 COD，V_2 为厌氧反应器容积。

$$V_2=Q_1C_{COD,1}/B_{V,COD} \tag{10.5}$$

厌氧过程反应器的容积负荷会随工艺流程不同而有所变化，如表10.3所示。不同厌氧过程的工艺参数可见表10.4。

表 10.3　不同厌氧工艺的容积负荷

工艺类型	体积负荷/[kgCOD/(m³·d)]		
	15~25℃	30~35℃	50~60℃
厌氧接触	0.5~2	2~6	3~9
UASB	1~3	3~10	5~15
固定床	1~3	3~10	5~15
生物转盘	1~3	3~10	5~15
流态化床	1~4	4~12	6~18
膨胀床	1~4	4~12	6~18

表 10.4　不同厌氧过程的工艺参数

工艺参数	单位	流态化滤池	膨胀滤池	生物转盘	固定床	厌氧接触	UASB
滤料		砂粒 活性炭	砂粒 砾石 塑料	塑料	砾石 石块 塑料		
滤料直径	mm	0.2~1	0.3~2	1000~3000			
转盘直径	cm			10~20			
转盘转速	r/min			2~5			
转盘圆周线速度	m/s			0.3			
滤料淹没程度	%	100	100	75~100	100		
孔隙率(无微生物)	%				50~98		
孔隙率(有微生物)	%				20~90		
比表面积	m²/m³	200~600	200~600	100~200	60~200		
反应器高度	m	4~8	2~3		3~6	5~10	2~4
反应器直径	m	3~4	2~3		(5~20)	(5~20)	(5~20)
回流比		5~500	2~50			0.5~2	

续表

工艺参数	单位	流态化滤池	膨胀滤池	生物转盘	固定床	厌氧接触	UASB
上流速率	m/h	4~8	1~5				0.01~0.05
污泥浓度	kgSS/m³	10~30	10~40	5~15	5~15	3~10	5~20
	kgVSS/m³	8~25	8~30	4~12	4~12	2~8	3~16
	kgCOD/m³	10~30	10~40	5~15	5~15	3~10	5~20
滤料上生物膜量	总量%	95~100	70~90	50~80	20~80① 80~90②		
悬浮污泥量	总量%	0~5	10~30	20~50	20~80① 10~20②	100	100
出水污泥含量	gSS/m³	20~100	20~100	20~300	20~300	20~100	20~100
气体通量(最大)(标准状况)	m³/(m²·d)	5~40	5~40		5~20		5~20
气体通量(标准状况)	m³/(m³·d)	30~40	30~40		10~20		10~20
水泵能耗	W·h/m³	15~30	10~20				
原水水泵能耗	W·h/m³	75~3000	20~1000	5~10	20~40	10~30	15~30
转盘能耗	W·h/m³			20~80			
搅拌能耗	W·h/m³					5~15	

① 上流式。

② 下流式。

例 10.2 试利用容积负荷设计 UASB 工艺。已知废水流量为 $1200m^3/d$，工艺温度为 35℃。废水各组分浓度为：$S_I = 0.1kgCOD/m^3$，$S_S = 2.5kgCOD/m^3$，$X_I = 0.2kgCOD/m^3$，$X_S = 0.2kgCOD/m^3$，$C_{COD} = 3.0kgCOD/m^3$。式中 S_S 为易降解有机物，S_I 为可溶解惰性有机物，X_S 为缓慢降解有机物，X_I 为悬浮惰性有机物。

解： 由表 10.3 可知容积负荷 $B_{V,COD} = 3 \sim 10kgCOD/(m^3 \cdot d)$，取 $B_{V,COD} = 6kgCOD/(m^3 \cdot d)$。将 X_S 减去 S_I 与 X_I 为生物可降解 COD，

数值为2.7kgCOD/m³，根据式（10.5）可计算UASB容积 V_2。

$$V_2 = 1200\text{m}^3/\text{d} \times 2.7\text{kgCOD/m}^3 \div 6\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d}) = 540\ (\text{m}^3)$$

10.3.1.2 污泥负荷

污泥负荷 $B_{X,COD}$定义为：

$$B_{X,COD} = Q_1 C_{COD,1}/M_X$$

污泥量 M_X 为反应器中起反应的微生物的质量。对于厌氧悬浮工艺（图10.2），$M_X = V_2 X_2$。因而反应池容积 V_2 为：

$$V_2 = Q_1 C_{COD,1}/(B_{X,COD} X_2) \tag{10.6}$$

对于不同的厌氧工艺或流程，其污泥负荷基本相同（表10.5），但反应器污泥浓度可不相同。

表10.5 厌氧工艺污泥负荷

废水主要污染物	污泥负荷/[kgCOD/(kgVSS·d)]		
	15～25℃	30～35℃	50～60℃
乙酸	1.5～3	5～10	7～15
可溶易降解基质	0.2～0.5	0.7～1.5	3～5
颗粒缓慢降解基质	0.03～0.08	0.1～0.3	0.5～1

10.3.1.3 污泥泥龄

利用污泥泥龄设计厌氧工艺的目的是确保产甲烷菌的存活。污泥泥龄的表达式为：

$$\theta_{X,M} = M_X/F_{SP}$$

式中　污泥量 M_X 为反应器中起反应的微生物的质量，一般为厌氧反应器内的污泥质量。根据式（10.2）可得反应器容积 V_2：

$$V_2 = Q_{X,M} F_{SP}/X_{B,M,2}$$

污泥最大泥龄 $Q_{X,M}$可从图10.3获得。污泥浓度 $X_{B,M,2}$可从表10.4查取，数值为5～15kgVSS/m³（7～20kgCOD/m³）。污泥产率 F_{SP}的计算方法为：F_{SP} = 废水悬浮惰性有机物流入速率 + 厌氧过程污泥产率。对于图10.2所示的厌氧过程：

$$F_{SP} = Q_1 X_{I,1} + Q_1 (C_1 - S_{S,3}) Y_{OBS} \tag{10.7}$$

式中　$S_{S,3}$为出水可溶易降解有机物浓度，C_1 为进水可降解有机

物浓度，总产率系数 Y_{OBS} 数值为0.05～0.10kgCOD(厌氧菌)/kgCOD(有机碳)(见4.7.2小节)

厌氧过程污泥分离的设计以水力表面负荷和污泥表面负荷为基础，表10.6列出了一些厌氧过程的污泥分离方法。

表10.6 厌氧过程的污泥分离方法

污泥分离方法	水力表面负荷 /$m^3/(m^2 \cdot d)$	污泥表面负荷 /$kgSS/(m^2 \cdot h)$
传统沉淀	0.5～1.0	2～4
斜板沉淀	1.0～2.0	3～6
气泥分离装置(UASB)	0.5～1.0	
流态化床滤池	0.5～1.0	2～4
超滤	0.005～0.04	

例10.3 试用污泥泥龄方法设计厌氧接触工艺。已知废水组成与例10.2相同，出水可溶COD浓度为0.3kg/m^3。

解：根据式（10.2）可计算反应器容积 V_2，根据图10.3可知污泥年龄为20天，由表10.4可得污泥浓度为8kgCOD（厌氧菌）/m^3。根据式（10.7），污泥产率为：$F_{SP}=Q_1X_{I,1}+Q_1(C_1-S_{S,3})Y_{OBS}$，其中 $Q_1=1200m^3/d$，$X_{I,1}=0.2kgCOD/m^3$，$C_1=2.7kgCOD/m^3$。

出水可生物降解有机物浓度 $S_{S,3}$ 可由下式计算：$S_{TOT,3}=S_{S,3}+S_{I,3}$。若 $S_{I,3}\approx S_{I,1}$，则 $S_{S,3}=S_{TOT,3}-S_{I,3}=0.3-0.1=0.2kgCOD/m^3$。

Y_{OBS} 数值为0.05～0.10kgCOD(厌氧菌)/kgCOD(有机物)，取值为0.08kgCOD/kgCOD。

因此，根据式（10.7）

$$F_{SP}=1200\times0.2+1200\times(2.7-0.2)\times0.08=480(kgCOD/d)$$

根据式（10.2）

$$V_2=(20\times480)\div8=1200(m^3)$$

即水力停留时间为1天。

若全部新生的厌氧菌污泥随出水进入沉淀池，则出水悬浮

COD 浓度 $X_{COD,3}$为：

$$X_{COD,3} = F_{SP}/Q_1 = 480 \div 1200 = 0.4(kgCOD/m^3)$$

厌氧反应池出水总 CAD 为：

$$C_{COD,3} = S_{COD,3} + X_{COD,3} = 0.3 + 0.4 = 0.7(kgCOD/m^3)$$

10.3.2 过滤工艺设计

厌氧过滤工艺的设计相比悬浮工艺而言基础较薄弱。厌氧过滤工艺的设计依据为容积负荷［式（10.5）］、污泥负荷［式（10.6）］及污泥去除率 $r_{V,X}$。

厌氧滤池的滤料面积 A_{2*} 可根据式（10.4）的质量守恒进行计算：

$$A_{2*} = (Q_1C_1 - Q_3C_3)/(r_{X,M}X_{2*}L_2) \qquad (10.8)$$

一般污泥的比去除速率 $r_{V,X}$为已知，但生物膜中污泥浓度 X_{2*} 及生物膜厚度 L_2 常为未知数据。

令滤料比表面积 $\omega = A_{2*}/V_2$，$X_{2*}L_2\omega = X_2$，则式（10.8）可写成：

$$A_{2*} = \omega(Q_1C_1 - Q_3C_3)/(r_{X,M}X_2)$$

厌氧滤池容积 V_2 为：

$$V_2 = A_{2*}/\omega$$

或

$$V_2 = (Q_1C_1 - Q_3C_3)/(r_{X,M}X_2) \qquad (10.9)$$

滤料比表面积 ω 及污泥浓度 X_2 的数值可从表 10.4 查得，污泥比去除速率 $r_{V,X}$可从表 10.7 获得，由此可计算厌氧滤池的面积和容积。

表 10.7 厌氧过滤污泥比去除速率

废水主要污染物	有机物去除速率 $r_{X,M}$ /[kgCOD(基质)/(kgCOD(微生物)·d)]		
	15～25℃	30～35℃	50～60℃
乙酸	0.7～1.5	2.5～5.0	3.5～7.5
可溶易降解有机物	0.3～0.7	1.2～2.5	1.5～3.0
悬浮缓慢降解有机物	0.05～0.15	0.25～0.5	0.5～1.0

厌氧滤池的有机物去除速率 $Q_1C_1 - Q_3C_3$ 可以近似为 $Q_1(C_1 - S_{S,3})$，其中 C_1 为进水可降解基质浓度，$S_{S,3}$为出水可溶可降解基质浓度。

因此，出水中悬浮有机物浓度 X_3 可认为是滤池厌氧生物反应产物的浓度，式（10.9）可写成：

$$V_2 = Q_1(C_1 - S_{S,3})/(r_{X,M}X_2) \quad (10.10)$$

由上述设计可以看出，厌氧滤池的滤料面积设计的重要性不大。滤料为厌氧微生物载体，其表面生物膜扩散因素对有机物去除的影响一般难以确定，因此在厌氧滤池设计中总污泥浓度数值比滤料面积更为重要。

例 10.4 试设计一固定床厌氧滤池。废水组成与例 10.2 相同，出水 COD 与例 10.3 相同。

解：滤池体积可根据式（10.10）计算：$V_2 = Q_1(C_1 - S_{S,3})/(r_{X,M}X_2)$，其中 $Q_1 = 1200m^3/d$，$S_{S,3} = 0.2kgCOD/m^3$，$C_1 = 2.7kgCOD/m^3$。由表 10.7 取污泥比去除率 $r_{X,M}$ 数值为 0.5kgCOD/(kgCOD·d)；由表10.4 取污泥浓度 X_2 为 10kgCOD/m^3。因而：

$$V_2 = 1200 \times (2.7 - 0.2) \div (0.5 \times 10) = 600(m^3)$$

由表 10.4 可知比滤料面积为 100m^2/m^3，因而总滤料面积为：

$$A_{2*} = V_2\omega = 600 \times 100 = 60000 \ (m^2)$$

10.3.3 气体产量

废水厌氧过程会产生气体，包括甲烷、二氧化碳、氢气、硫化氢、氮气等，其中大部分为甲烷和二氧化碳。

甲烷产量可根据 COD 平衡进行计算，因为甲烷具有 COD 性质。反应式为：

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

即 1molCH_4 可与 2molO_2 作用，或 16gCH_4 可与 64gO_2 作用，即 16gCH_4 相当于 64g COD。因此甲烷与 COD 的转化系数为：

$$v_{COD,CH_4} = 0.25kgCH_4/kgCOD$$

25℃时，1kgCOD 相应于甲烷体积为 0.38m^3。

厌氧过程的甲烷产量为 $r_{V,CH_4}V_2$ 的乘积。根据 COD 平衡可知：

$$Q_1C_1 - r_{V,X}V_2 = Q_3C_3$$

若 $Q_1 = Q_3$，可得：

$$r_{V,CH_4}V_2 = Q_1(C_1 - C_3)v_{COD,CH_4} \tag{10.11}$$

对一般厌氧过程而言，COD 去除量的 90% ~95% 转化为甲烷，其余 COD 被微生物同化产生污泥。

厌氧过程产生的甲烷可用于取暖或发电。表 10.8、表 10.9 为厌氧产气过程的化学计量系数。厌氧工艺产气中二氧化碳含量取决于废水有机物组成及废水的缓冲能力，一般为 20% ~30%。

表 10.8 甲烷转换的化学计量系数

$v_{VSS,COD}$ = 1.3~1.7kgCOD/kgVSS

$v_{CH_4,oil}$ = 0.84kgoil/kgCH$_4$

$v_{CH_4,oil}$ = 1.0Loil/kgCH$_4$

v_{fats,CH_4} = 0.75m^{3}CH$_4$/kgfats

$v_{碳水化合物,CH_4}$ = 0.42m^{3}CH$_4$/kg 碳水化合物

$v_{蛋白质,CH_4}$ = 0.47m^{3}CH$_4$/kg 蛋白质

v_{COD,CH_4} = 0.25kgCH$_4$/kgCOD

v_{COD,CH_4} = 0.38m^{3}CH$_4$/kgCOD

1m^3 CH$_4$ 质量为 0.667kg（25℃，1atm）

1m^{3}油质量为 850kg（25℃，1atm）

1m^3 CH$_4$ = 35000kJ

1m^3 CH$_4$ = 9.7kW·h（30%电，2.9kW；50%热，4.9kW；20%损耗，1.9kW）

注：1atm = 1.013×10^{5}Pa。

表 10.9 甲烷转换热能因子

甲烷含量/%	50	60	70	80	100
热值/(kJ/m^3 气体)	17500	21000	24500	28000	35000
产电/(kW/m^3 气体)	1.5	1.7	2.0	2.3	2.9
产热/(kW/m^3 气体)	2.5	2.9	3.4	3.9	4.9
损耗/(kW/m^3 气体)	1.0	1.1	1.3	1.5	1.9

例 9.5 试求例 9.3 厌氧过程的甲烷产率。已知进水与出水的有机物含量分别为：C_1 = 2.7kgCOD/m^3，C_3 = 0.3kgCOD/m^3 流量，Q_1 = 1200m^3/d。

解：根据式（9.15），$r_{V,CH_4} \cdot V_2 = Q_1 \cdot (C_1 - C_3) \cdot V_{COD,CH_4} = 1200 \times (3.0 - 0.3) \times 0.25 = 690 \text{kg } CH_4/d$

10.3.4 工艺运行

为保证厌氧处理过程正常运行，须注意厌氧工艺过程的启动、干扰因素及有毒物质的影响。

10.3.4.1 启动

产甲烷菌生长缓慢，因此厌氧工艺的启动需较长时间。启动阶段的时间一般为污泥泥龄的2～4倍，在35℃时需30～60天。启动时先在无废水进入的情况下对厌氧菌进行培养，需时1星期；然后对厌氧菌进行驯化，废水初始浓度以低于最大负荷10%的递增量逐渐增加。当出水挥发性脂肪酸浓度足够低（200～400g/m^3，以HAc计）后，可将进水浓度增加到最大负荷的50%～100%。图10.11显示厌氧工艺启动过程厌氧菌浓度随时间的变化。可借用其他厌氧工艺的厌氧菌，以减少新工艺的启动时间。

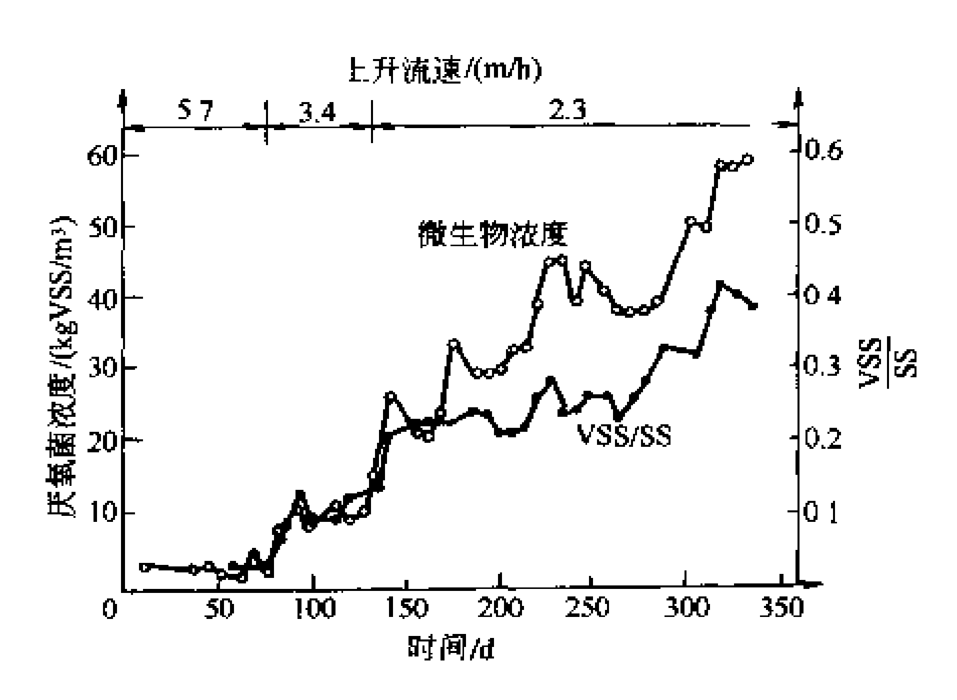


图10.11 厌氧工艺启动过程厌氧菌浓度随时间的变化

10.3.4.2 干扰因素

厌氧工艺运行时须不断测量工艺参数，以维持过程的运行正常，内容可见表10.10。

表 10.10 厌氧工艺参数误差范围

工艺参数	目 的	误差范围
温度	维持工艺温度正常	±1℃
有机负荷/(kgCOD/d)	防止超负荷	+50%可溶 COD/d
		+100%颗粒 COD/d
挥发酸浓度	测定过程不稳定性	总：200～500gHAc/m³
		HAc：200～500gHAc/m³
		HPr：50～100gHAc/m³
产气量	控制产甲烷菌	±20/d
pH 值	控制不稳定性	6～7，±5%
出水有机物浓度	控制出水水质	±10%/d
产气质量	控制甲烷含量	±20%/d，甲烷含量 60%～75%
污泥质量/%（挥发性）	控制沉降性能	60%～70%，±50%

厌氧工艺的问题多与产甲烷菌有关，有时是产甲烷菌本身功能退化，有时是过程故障使产甲烷菌功能退化，如厌氧处理 3 个阶段的紊乱、产甲烷菌流失或对产甲烷菌的抑制等。

厌氧处理 3 个阶段（有机物水解、产酸和产甲烷）的紊乱是常见的问题。3 个阶段中，有机物水解和产甲烷阶段速率较慢，而产酸阶段速率较快。只要 3 段中均有基质存在，则运行一般不会出现问题。一般而言，废水厌氧处理中悬浮颗粒基质的负荷有波动对过程运行影响不大，但若可溶基质的负荷发生较大变化，则这些可溶基质会迅速转化为脂肪酸，进而抑制产甲烷菌的活动。可溶基质负荷的变化对厌氧过程的干扰会在一个水力停留时间内即 1～24 小时内表现出来。

若污泥泥龄过低，则产甲烷菌会出现流失。这种现象部分是因进水中悬浮颗粒（有机的和无机的）浓度过高，或是反应器内污泥量减少。例如，悬浮厌氧过程中污泥停留时间过短，或固定膜厌氧过程中生物膜由滤料上大面积脱落等，均可能引起产甲烷菌的流失。即使过程的有机负荷没有变化，产甲烷菌的流失仍可能发生。产甲烷菌流失对厌氧过程的干扰会在一个污泥泥龄即 1～2 星期内

表现出来。

对厌氧过程产甲烷菌的抑制可因过程内部产生抑制性物质（如脂肪酸、氨、pH 值变化）或是外部输入的抑制性基质（硫酸盐、氨、金属离子、有机物）。产生外部抑制时，尽管全部厌氧菌都被抑制，但对产甲烷菌的抑制作用最大。外部抑制在条件成熟时通常会很快发生（几个小时内），而内部抑制作用有滞后性。废水厌氧处理过程的干扰因素及其作用状况可见表 10.11。

表 10.11　废水厌氧处理过程干扰因素及其作用状况

干扰因素	对微生物作用的影响	对控制因素的影响		
		挥发酸	产气量	pH 值
可溶基质负荷上升	干扰 3 段厌氧过程	迅速增加	迅速增加	逐渐上升
颗粒基质负荷上升	干扰 3 段厌氧过程，厌氧菌流失	逐渐增加	逐渐增加	
无机颗粒负荷上升	厌氧菌流失	缓慢增加	缓慢降低	
出水悬浮颗粒增加	厌氧菌流失	缓慢增加	缓慢降低	
温度变化	干扰 3 段厌氧过程	迅速增加	迅速降低	逐渐下降
进水 pH 值上升	（抑制）	（迅速增加）	（迅速降低）	迅速增加
进水 pH 值下降	抑制	迅速增加	迅速降低	迅速下降
进水含硫酸盐	抑制	迅速增加	迅速降低	逐渐下降
进水含铵	抑制	迅速增加	迅速降低	逐渐下降
进水含有机氮	抑制	逐渐增加	逐渐降低	缓慢下降
进水含毒物	抑制	迅速增加	迅速降低	逐渐下降

须注意厌氧过程出现的问题一般由几种干扰因素同时或相继作用而引起。例如，挥发性酸浓度增加的原因可能是：可溶有机物负荷增加，温度变化，pH 值变化，硫化氢（进水中的硫酸盐）抑制，氨抑制，有毒物质抑制。

在废水厌氧处理中，反应器内 pH 值易测量，但难以控制。

废水厌氧过程中外部输入物质的抑制作用与在厌氧污泥稳定中的抑制作用有所不同。在厌氧废水工艺中，基质组成、接触时间及厌氧工艺流程均对抑制现象有重要影响。废水厌氧处理中外部抑制

作用可见表 10.12。

表 10.12　废水厌氧处理中的外部抑制作用

参　　数	产生抑制的一次性剂量	产生抑制的持续剂量
pH 值	＜6	＜5
	＞8	＞8.5
游离氨/(gN/m^3)	＞100	＞200
硫化氢/(gN/m^3)	＞250	＞1000
氰化物/(g/m^3)	＞5	＞100
三氯甲烷/(g/m^3)	＞1	＞50
甲醛/(gN/m^3)	＞100	＞400
镍离子/(gN/m^3)	＞200	＞50

对某些抑制性物质而言，废水厌氧处理可承受的浓度高于污泥厌氧处理，因废水厌氧处理中水力停留时间远短于污泥泥龄，因而微生物与抑制性物质接触时间较少。

表 10.12 显示一次性剂量与持续剂量对抑制性物质抑制作用的影响。若微生物对某种抑制性物质有一定适应性，则持续剂量时厌氧过程对该抑制性物质的承受能力高于一次性剂量。但若微生物对某种抑制性物质无适应性，则持续剂量时厌氧过程对该抑制性物质的承受能力低于一次性剂量。

参 考 文 献

1 Henze M, Grady C P L, Jr Gujer W, Marais G v R, and Matsuo T. Activated Sludge Model No. 1. IAWPRC Scientific and Technical Report No. 1. London: IAWPRC, 1987

2 Henze M, Gujer W, Mino T, Matsuo T, Wentzel M C and Marais G v R. Activated Sludge Model No. 2. IAWQ Scientific and Technical Report No. 2. London: IAWQ, 1995

3 Gujer W, Henze M, MinoT, and Loosdrecht M V. Activated Sludge Model No. 3. Water Science and Technology. 1999, 39(1)

4 姚重华．环境工程仿真与控制．北京：高等教育出版社，2001

5 Henze M, Harrenmoes P, Jansen J L C, Arvin E, Wastewater Treatment. *Biological and Chemical Processes*. 2nd Edition. New York: Springer, 1997

6 Leslie Grady C P, JR, Daigger G T, Lim H C. Biological Wastewater Treatment. 2nd Edition. New York: Marcel Dekker, Inc., 1999

7 Metcalf and Eddu, Inc.. Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse. 3rd Edition. New York: McGraw-Hill, Inc., 1991

参 考 文 献

1 Henze M, Grady C P L, Jr Gujer W, Marais G v R, and Matsuo T. Activated Sludge Model No. 1. IAWPRC Scientific and Technical Report No. 1. London: IAWPRC, 1987

2 Henze M, Gujer W, Mino T, Matsuo T, Wentzel M C and Marais G v R. Activated Sludge Model No. 2. IAWQ Scientific and Technical Report No. 2. London: IAWQ, 1995

3 Gujer W, Henze M, MinoT, and Loosdrecht M V. Activated Sludge Model No. 3. Water Science and Technology. 1999, 39(1)

4 姚重华．环境工程仿真与控制．北京：高等教育出版社，2001

5 Henze M, Harrenmoes P, Jansen J L C, Arvin E, Wastewater Treatment. *Biological and Chemical Processes*. 2nd Edition. New York: Springer, 1997

6 Leslie Grady C P, JR, Daigger G T, Lim H C. Biological Wastewater Treatment. 2nd Edition. New York: Marcel Dekker, Inc., 1999

7 Metcalf and Eddu, Inc.. Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse. 3rd Edition. New York: McGraw-Hill, Inc., 1991

参 考 文 献

1 Henze M, Grady C P L, Jr Gujer W, Marais G v R, and Matsuo T. Activated Sludge Model No. 1. IAWPRC Scientific and Technical Report No. 1. London: IAWPRC, 1987

2 Henze M, Gujer W, Mino T, Matsuo T, Wentzel M C and Marais G v R. Activated Sludge Model No. 2. IAWQ Scientific and Technical Report No. 2. London: IAWQ, 1995

3 Gujer W, Henze M, MinoT, and Loosdrecht M V. Activated Sludge Model No. 3. Water Science and Technology. 1999, 39(1)

4 姚重华．环境工程仿真与控制．北京：高等教育出版社，2001

5 Henze M, Harrenmoes P, Jansen J L C, Arvin E, Wastewater Treatment. *Biological and Chemical Processes*. 2nd Edition. New York: Springer, 1997

6 Leslie Grady C P, JR, Daigger G T, Lim H C. Biological Wastewater Treatment. 2nd Edition. New York: Marcel Dekker, Inc., 1999

7 Metcalf and Eddu, Inc.. Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse. 3rd Edition. New York: McGraw-Hill, Inc., 1991